



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

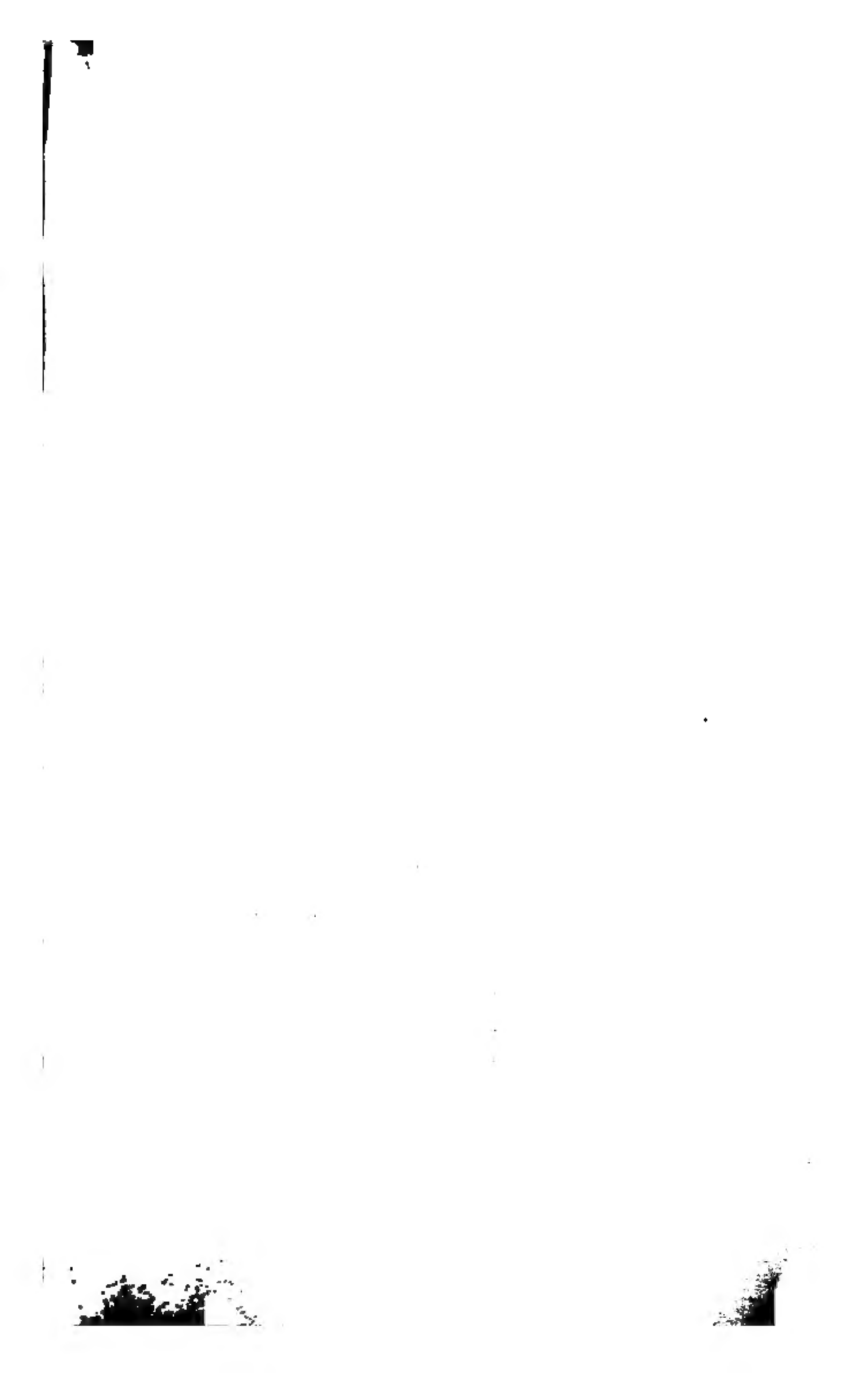
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND CLXV.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1873.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

**F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.**

NEUE REIHE. BAND LXXXIX.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1 8 7 3.

Chemistry Lib.

QD 1

JB

V. 165-166

~~CHEMISTRY~~
~~LIBRARY~~

BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des CLXV. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Thorpe, T. E. und Young, John, über die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf die Paraffine	1
Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle :	
60. Caro, L., über durch Alkohol gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul und über den Wassergehalt des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks und Eisenoxydalkali's	29
61. Heintz, W., über Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskelett organischer Verbindungen	33
62. Krause, Otto, über Magnesiumoxychlorid	38
63. Heintz, W., über Didenlactamidsäure und Nitrosodidenlactamidsäure	44
Mendelejeff, D., Kirpitschhoff, M. und Schmidt, G. A., die Pulsirpumpe (Pompe syrière)	63
Salessky, D., über Bildung von tertiärem Butylchlorür aus Isobutylene	92
Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Wislicenus in Zürich :	
XX. Wislicenus, J. und Urech, Friedr., synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$. 3) Ueber die Aethylmalonsäure	93
XXI. Urech, Dr. Friedrich, über Lacturaminsäure und Lactylharnstoff	99
XXII. Roster, Dr. med. Giorgio, über eine neue Art von Harnsteinen des Ochsen, lithursaures Magnium	104

M644347

	Seite
Goriainow, W., über das Aethyltrimethylmethan, ein isomeres Hexan	107
Lieben, Ad. und Rossi, A., zur Kenntniß der normalen Butylverbindungen und des Valeriansäureäthers	109
Dieselben, zur Kenntniß der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure	118
Grillone, G. B., Untersuchung der rohen Gährungsbuttersäure .	127
Lieben, Adolf, Verhalten des Aethers in Berührung mit verschiedenen Substanzen	134
Derselbe, zur Abwehr	138
Hecht, Otto, über die Identität der Hexylverbindungen aus Mannit und Dulcit	146
Flavitzky, über die Umwandlung von Amylen in einen Amylalkohol mittelst Schwefelsäure	157
Bunsen, R., Erklärung	159

Z w e i t e s u n d d r i t t e s H e f t .

Meyer, V. und Stüber, O., Beiträge zur Kenntniß der aromatischen Amine	161
Werigo, A., Untersuchung über die Additionsfähigkeit des Azobenzids	189
Ludwig, E., über die chemische Formel des Epidots	217
Faust, A., über Frangulin und Frangulinsäure	229
Franchimont, A., über Heptylsäure aus dem Hexylalkohol des Heracleumöls	237
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.	
82) Limpricht, H., Untersuchungen über die Schleimsäure und Pyroschleimsäure	253
Meyer, Lothar, Beschreibung eines Druckregulators	303
Wöhler, F., nachträgliche Bemerkung über das Meteoreisen von Qvifak	313
Maly, Rich., zur Bestimmung der Harnsäure	315

	Seite
Butlerow, A., über die Trimethylelessigsäure, eine neue isomere Valeriansäure	322
Weidel, Dr. H., zur Kenntniss des Nicotins	328
Untersuchungen aus Prof. Lieben's Laboratorium an der k. k. Universität zu Prag.	
1) Belohoubek, Ag., Berichtigung einiger falschen Angaben über Entstehung von Chloroform	349
2) Völker, Ottomar, Analyse eines als Hüttenpro- duct erhaltenen Magneteisensteins	354
3) Derselbe, Analyse eines neuen Minerals, des Syn- genits aus Kalusz	358
4) Kottal, Franz, Analyse des Epidots aus dem Untersulzbachthale in Salzburg	360
Vogt, G. und Henninger, A., über die Synthese des Orcins und einige Sulfoderivate des Toluols	362



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXV. Band.

Ueber die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf die Paraffine;

von *T. E. Thorpe* und *John Young*

an der Andersonian University zu Glasgow.

(Eingelaufen den 15. Juli 1872.)

I. In einer vor der Royal Society am 9. März 1871. gelesenen vorläufigen Mittheilung beschrieben wir die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf die festen Paraffine. Wir zeigten, dass diese Substanzen, wenn sie in geschlossenen Gefäßen einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, unter Entwicklung von nur wenig Gas nahezu vollständig in Kohlenwasserstoffe verwandelt werden, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Umwandlung kann in kleinem Maßstabe leicht bewirkt werden. Wenige Gramme gewöhnlichen Paraffins werden in eine starke Verbrennungsröhre, welche V-förmig gebogen ist, eingeschlossen; die Röhre wird mit einem dicken Drahtnetze sorgfältig umwickelt und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungssofen seiner ganzen Länge nach mäßig erhitzt. Wenn die Hitze entsprechend regulirt wird, so destillirt das Paraffin sehr rasch über und erstarrt in dem kalten Theile

der Röhre. Die Gasflammen werden nun niedergeschraubt, die Röhre umgedreht und das Paraffin von Neuem destillirt. Nachdem dieser Proceß wenige Male wiederholt, nimmt das Paraffin Butterconsistenz an und die Wärme der Hand genügt, es zu verflüssigen, und nach etwa einem Dutzend Destillationen bleibt der grössere Theil der Substanz beständig flüssig. Obgleich keinerlei Schwierigkeit besteht, auf diese Weise die schließliche Umwandlung festen Paraffins in flüssige Producte zu erreichen, so scheint doch die Schnelligkeit dieser Umwandlung von Bedingungen abhängig zu sein, welche genügend festgestellt zu haben wir bis jetzt noch nicht behaupten können. In einem Falle, nachdem alles Paraffin überdestillirt und in dem kühleren Schenkel erstarrt war, erweichte der von der Flamme bespülte leere Theil der Röhre und blies sich auf, und augenblicklich mit dem Aufhören des Druckes wurde die feste Substanz flüssig und schäumte leicht auf, als ob sie bei dem Drucke, welchem sie ausgesetzt gewesen, Gas absorbirt hätte. Es scheint unerläßlich, daß das Paraffin in bezeichneter Weise überdestillirt und condensirt werde. Durch bloßes Erhitzen in der Röhre und Zurückfließenlassen der verdichteten Dämpfe wird niemals die Verflüssigung des Paraffins erreicht. Etwa sechs Gramme reines, bei $41,5^{\circ}$ C. (siehe Abschnitt XII) schmelzendes Paraffin wurden in einer zugeschmolzenen Röhre 12 Stunden lang auf etwa 200° erhitzt, aber der Schmelzpunkt blieb unverändert. Diese nämliche Menge Paraffin wurde sodann in eine Schenkelröhre gebracht, mit Drahtgeflecht umgeben und im Verbrennungsofen hin- und zurück destillirt. Die Gesamtmenge der erhaltenen Flüssigkeit betrug etwa 6 CC.; bei mäßigem Erhitzen entwickelte sie Gasblasen und gerieth in volles Sieden bei 40° ; doch nur etwa ein Sechstel ging unter 100° über, etwa $2\frac{1}{2}$ CC. destillirten zwischen 100 und 200° und nahezu der gesammte

Rückstand unter 300° ; der geringe Rest erstarrte, wenn das Kölbchen in kaltes Wasser getaucht wurde.

II. Es scheint, daß nur Paraffine von außerordentlich hohem Siedepunkt und welche unter gewöhnlichen Bedingungen fest sind, in dieser Weise einer Zersetzung fähig sind. Die Leichtigkeit, mit welcher dieselben flüssige Kohlenwasserstoffe liefern, ist anscheinend abhängig von ihrer complicirteren Zusammensetzung. Wir haben die Grenzen, innerhalb welcher Zersetzung stattfindet, nicht mit Sicherheit festgestellt; aber wir fanden, daß Paraffine (und Oelbildner) mit dem Siedepunkt bei etwa 255° wiederholt in einer geschlossenen Schenkelröhre hin und her destillirt werden konnten, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. 6 bis 7 Grm. gemischter Kohlenwasserstoffe wurden 21 Mal vor- und rückwärts destillirt; aber beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich kein Gas und der Siedepunkt (252 bis 255° uncorrectirt) war derselbe geblieben. — Einen fernerer Beweis der Unveränderlichkeit dieser Mischung durch wiederholte Destillation unter Druck liefert die Reaction mit Brom (siehe Abschnitt V).

- I. 9,380 Grm. der gemischten Kohlenwasserstoffe verlangten vor der Destillation 2,950 Brom, bis die Flüssigkeit bleibend geröthet wurde; 100 Gewichtstheile würden also 31,4 Gewichtstheile Brom erfordert haben.
- II. 8,605 Grm. Kohlenwasserstoffe vor der Destillation gebrauchten 2,672 Brom, oder 100 würden verlangen 31,0 Brom. Im Mittel also wären 31,2 pC. Brom nöthig.
- III. 5,130 Grm. Kohlenwasserstoffe verbrauchten nach 21 Mal wiederholter Destillation 1,540 Brom oder 100 würden 30 Brom erfordern.

III. In der Hoffnung, einiges Licht auf die Constitution der festen Paraffine zu werfen, haben wir diesen Proceß der Umwandlung in flüssige Producte in großem Maßstabe wiederholt. Das hierfür angewandte Paraffin war aus Schieferkohle gewonnen; es schmolz bei 46° , erstarrte bei 43° und besaß

4 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

ein spec. Gewicht = 0,906 bei 13°, wenn man es unter einem Ueberdrucke von 0,75 Meter Quecksilberhöhe hatte fest werden lassen *).

*) Bemerkungen über das specifische Gewicht des Paraffins: Die Bestimmungen verschiedener Beobachter über das specifische Gewicht des Paraffins gehen beträchtlich aneinander. Diese Differenzen sind zweifelsohne mehr der Schwierigkeit zuzuschreiben, den Körper nach dem Schmelzen vollkommen gleichartig zu erhalten, als etwa großen Variationen in dem wahren specifischen Gewichte. Wird ein Stück gewöhnlichen Paraffins näher betrachtet, so zeigt es dem Blicke des Beschauers eine unendliche Menge kleiner Höhlungen in seiner Masse, und wie sorgfältig es auch nach dem Schmelzen abgekühlt werden mag, diese Zwischenräume bleiben unverändert. Somit ist es klar, daß jeder Versuch, das wirkliche specifische Gewicht zu bestimmen, ein zu niedriges Resultat geben muß. Läßt man aber das Paraffin unter Druck erstarren, so kann die Bildung dieser Höhlungen größtentheils vermieden werden. Wir haben in dem abgebildeten Apparate das

Paraffin erstarren lassen. Zuerst wurde in die Röhre Quecksilber bis zur Höhe *A B* gegossen, wobei das untere Ende der Röhre mit dem Kork *C* sicher verschlossen war. Der weitere Theil *D* der Röhre wurde nun mit geschmolzenem Paraffin gefüllt und ein gut schließender Caoutchoucstopfen mittelst Draht in die Oeffnung gepreßt, wobei vorsichtig alle Luftblasen ausgeschlossen wurden. Nun wurde rasch Quecksilber in den längeren Schenkel der Röhre gegossen, bis es etwa 0,8 Meter über dem Spiegel in der weiteren Röhre stand, und unter diesem Drucke ließ man das Paraffin langsam erkalten. Durch Wegnahme des Korks *C* floß das Quecksilber aus und durch Erwärmen der Röhrenwandung wurde der Paraffinpfropfen leicht losgelöst. Das auf diese Weise festgewordene Paraffin war fast ganz frei von Höhlungen und vollkommen homogene Stücke konnten leicht gefunden werden. Dieselben besaßen ein spec. Gewicht von 0,906 bei 13° C.

Nach der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoff-
strome ergab es folgende Zahlen :

I. 0,2980 Grm. Paraffin gaben 0,9298 Kohlensäure und 0,3980 Wasser.

II. Eine unbestimmte Quantität lieferte 1,4245 Grm. Kohlensäure und 0,6060 Wasser.

	I.	II.	Mittel
C	85,05	85,23	85,14
H	14,84	14,77	14,81
	99,89	100,00	99,95.

Diese Zahlen stimmen vollkommen überein mit denen, welche Anderson *) vor vielen Jahren bei einer Analyse von Paraffin erhalten hatte, welches mit dem von uns angewandten nach Ursprung und Schmelzpunkt identisch war. Anderson ermittelte für diese Substanz die Zusammensetzung :

C	85,1
H	15,1
	100,2.

Eine Probe Paraffin aus Torf, bei 46,7° schmelzend, gab :

	I.	II.	Mittel
C	84,95	85,23	85,09
H	15,06	15,16	15,10
	100,00	100,39	100,19.

Zu der Umwandlung bedienten wir uns an Stelle der oben beschriebenen gebogenen Glasröhre eines Apparates, bestehend aus zwei schmiedeeisernen Quecksilberflaschen, die durch eine gebogene, mit Hahn und Ventil versehene eiserne Röhre in Verbindung standen. Eine der Flaschen wurde mit dem Paraffin beschickt und über einem gewöhnlichen Kohlenfeuer erhitzt und die Hitze so geregelt, daß ein Druck von 20 bis 25 Pfund während der ganzen Operation in dem Apparate herrschte. Die verflüchtigten Producte destillirten in die

*) Rep. Brit. Assoc. 1846.

zweite Flasche über, welche als Condensator diente. In etwa vier oder fünf Stunden war die Operation beendet und das Destillat hatte das Ansehen eines Magma von Oel und augenscheinlich unverändertem Paraffin. Diese Mischung schmolz bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur; die Wärme der Hand war hinreichend, sie vollständig zu verflüssigen. 3½ Kilogramme Paraffin lieferten etwa vier Liter Kohlenwasserstoffe. Bei der Destillation begann die Mischung bei 18° zu sieden; doch war die unter 100° übergehende Menge vergleichsweise nur gering, der bei weitem größte Theil siedete zwischen 200 und 300°. Eine vorläufige Trennung zeigte, daß diese vier Liter Kohlenwasserstoffe annähernd in folgender Weise gemischt waren :

I. Siedepunkt unter 100°	0,3 Liter
II. Siedepunkt von 100 bis 200°	1,0 Liter
III. Siedepunkt von 200 bis 300°	2,7 Liter
	<hr/>
	4,0 Liter.

Eine beträchtliche Menge Substanz, welche innerhalb der Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden konnte, blieb in der Retorte zurück und erstarrte durch Abkühlung. Jeder dieser vier Antheile wurde sodann einer systematischen fractionirten Destillation unterworfen.

IV. *Unter 100° siedender Antheil.* — Durch wiederholte Destillationen über Natrium wurde dieser Antheil fast vollständig in drei Portionen geschieden mit den constanten Siedepunkten 1) 32 bis 38°, 2) 65 bis 70° und 3) 94 bis 97°. Der unter 30° siedende Antheil der Flüssigkeit betrug nicht 5 CC., obgleich die Destillation im Winter ausgeführt und zur Abkühlung Kältemischungen von Schnee und Salz angewendet wurden. Der Haupttheil des bei 32 bis 38° siedenden Productes ging bei etwa 35° über. Dieser Siedepunkt würde anzeigen, daß die Flüssigkeit entweder Amylwasserstoff oder Amylen ist oder eine Mischung dieser Kohlenwasserstoffe. Um

diese Frage zu entscheiden wurde das Destillat mit Brom behandelt. Die Flüssigkeit wurde von dem Brom heftig angegriffen und jeder Tropfen desselben verband sich mit dem Kohlenwasserstoffe unter zischendem Geräusche. So energisch war die Reaction, dafs, um sie zu mässigen, der Kohlenwasserstoff in eine Kältemischung getaucht werden mußte. Wenn geeignete Vorsicht angewendet wurde, die Flüssigkeit kühl zu halten, so entwickelte sich kaum eine Spur Bromwasserstoffsäure. Um der möglichen Bildung höher bromirter Producte vorzubeugen, wurde von Zeit zu Zeit mit dem Zugabe von Brom eingehalten. Als die Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, begann sie unverändert bei 32° zu sieden, und sie wurde im Sieden erhalten, bis das Thermometer auf 50° stand. Das Destillat wurde wiederum in der Kälte mit Brom behandelt und abermals destillirt, und diese Operationen so oft wiederholt, bis das Brom ohne sichtliche Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe blieb, das heifst, bis die Flüssigkeit bleibend roth gefärbt ward. Sie wurde hierauf mit verdünnter Kalilauge gewaschen und über Natrium rectificirt; sie zeigte nun den constanten Siedepunkt 35 bis 37° . Die Flüssigkeit war augenscheinlich Amylwasserstoff und aller Wahrscheinlichkeit nach normaler, welcher nach Schorlemmer bei 37 bis 39° , nach Warren bei 37° siedet. Die Menge war viel zu gering, um die Darstellung irgend eines Abkömmlings zu versuchen.

Der über 50° siedende gebromte Antheil wurde hierauf destillirt. Das Thermometer stieg rasch bis 180° und die gesammte Flüssigkeit ging unter 200° über. Nach wiederholter Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche constant aber mit leichter Zersetzung bei 184 bis 188° siedete. Diese Verbindung ist Amylenbromid, dessen Siedepunkt nach Würtz um 180° herum liegt.

8 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

0,6516 Grm. des Bromids lieferten 1,0125 AgBr und 0,0235 reducirtes Silber.

	Gefunden	Berechnet
Br	68,8	69,5.

V. Die zwischen 65 und 70° siedende Portion, welche wenigstens fünfzigmal mehr betrug, als der bei 32 bis 38° siedende Theil, wurde gleichfalls mit Brom behandelt. Das Brom wurde mit derselben Begierde aufgenommen, wie in dem vorhergehenden Falle, eben so mußte, um die Reaction zu mäßigen, gekühlt werden. Sobald die Flüssigkeit bleibend geröthet erschien, wurde sie destillirt. Der unter 80° siedende Antheil erlitt durch das Brom keinen *augenblicklichen* Angriff mehr, er war somit frei von dem begleitenden Oelbildner. Das Destillat wurde nun mit wässriger Kalilösung behandelt, um das freie Brom zu entfernen, und sobald es farblos geworden, absetzen gelassen, getrocknet und über Natrium destillirt. Es siedete fast vollständig zwischen 65 und 70°, wobei der bei weitem größte Theil zwischen 67 und 68° überging. Folgendes sind die Resultate der Analyse :

0,1440 Grm. des Kohlenwasserstoffs gaben 0,2095 Wasser; die Bestimmung des Kohlenstoffs ging verloren.

	Berechnet	Gefunden
C ₆	83,72	—
H ₁₄	16,28	16,16
	<hr/> 100,00.	

Zwei Bestimmungen des specifischen Gewichts mit verschiedenen Fläschchen ausgeführt gaben 1) 0,6620 bei 19,5° und 2) 0,6641 bei 18° verglichen mit Wasser von derselben Temperatur. Pelouze und Cahours fanden 0,669 bei 16° für Hexylwasserstoff aus amerikanischem Petroleum von dem Siedepunkt 68°. Hexylwasserstoff aus Korksäure mit dem Siedepunkt 69,5 besitzt nach Dale ein spec. Gewicht = 0,6617 bei 17,5°; dieses stimmt mit dem des Hexylwasserstoffs aus Mannit, 0,6645 bei 16,5° nach Erlenmeyer und Wanklyn überein. Schorlemmer fand 0,678 bei 15,5° für den

aus Cannelkohle erhaltenen Kohlenwasserstoff, ein Werth, welcher sich vollkommen an den von Williams für dieselbe aus Bogheadkohle dargestellte Substanz 0,6745 bei 18° anschließt. Andererseits fand Schorlemmer, daß der aus Mannit dargestellte Kohlenwasserstoff wahrscheinlich identisch ist mit dem aus secundärem Hexyljodid durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure gewonnenen, und mit Dipropyl aus primärem Propyljodid, für welches er als spec. Gewicht 0,663 bei 17° ermittelte; und diese sind wahrscheinlich identisch mit dem von Pelouze und Cahours aus Petroleum erhaltenen Hexylwasserstoff und mit dem von Schorlemmer im Oele aus Cannelkohle gefundenen, indem alle normale Kohlenwasserstoffe von der Formel



sind.

Der gebromte Kohlenwasserstoff, welcher nach der Abscheidung des Hexylwasserstoffs in der Flasche zurückbleibt, wurde hierauf destillirt, er begann bei etwa 190° zu sieden; das Thermometer stieg allmählig auf 195° und nahezu die Gesamtmenge der Flüssigkeit ging unter 205° über. Da die Verbindung beim Sieden Zeichen der Zersetzung gab, indem beständig während der Destillation Bromwasserstoff entwickelt wurde und eine beträchtliche Menge einer theerigen Substanz in dem Kolben zurückblieb, so war es unmöglich, sie ferner zu fractioniren. Sie wurde jedoch durch Destillation im Dampfstrom gereinigt und nahezu farblos erhalten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$.

0,8950 Grm. des Bromids gaben 1,3570 AgBr und 0,0090 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden
Br	65,57	65,28.

Folgendes sind die bei Bestimmung des spec. Gewichts erhaltenen Zahlen :

10 *Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung*

Gewicht des Fläschchens	1,6807 Grm.
Fläschchen + Wasser bei 20° . .	7,2942 „
Fläschchen + Bromid bei 20° . .	10,6440 „

aus welchen 1,5967 als spec. Gewicht des Hexylendibromids bei 20° C. bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur sich ableitet. Eine zweite mit einer geringeren Menge ausgeführte Bestimmung ergab bei 18° C. 1,5975. Pelouze und Cahours fanden den Siedepunkt dieses Körpers bei 192 bis 196° und sein spec. Gewicht bei 19° = 1,582. Diese Zahlen sind sicher zu niedrig; das Bromid hatte wahrscheinlich bei der Destillation eine leichte Zersetzung erfahren.

Wir versuchten das Verhältniß zwischen dem Oelbildner und dem gesättigten Kohlenwasserstoff in dem bei 65 bis 68° siedenden Antheil mit Hülfe der Einwirkung des Broms zu bestimmen. Der Kohlenwasserstoff wurde in einem kleinen Destillirkolben abgewogen und durch eine Mischung von Salz und Schnee wohl abgekühlt; nun wurde Brom langsam in kleinen Tropfen zugegeben, wobei wir uns des kleinen, in der Figur abgebildeten Apparates bedienten. Derselbe besteht aus einem kleinen Caoutchoucballen von etwa 5 CM. Durchmesser, welcher mit Hülfe einer Schraube durch die längs den Stäben bewegliche Platte zusammengedrückt werden kann. Die Art der Handhabung des Instrumentes ist verständlich. Mittels desselben kann das Brom leicht von der Flasche, in welcher es aufbewahrt wird, zu dem Kohlenwasserstoff übergeführt und die zuzu-

fügende Menge mit grofser Genauigkeit regulirt werden. Das Brom wurde zugegeben, bis die Flüssigkeit beständig geröthet erschien und nun die Flasche von Neuem gewogen, um die Menge des zugefügten Broms zu bestimmen.

13,3 Grm. der gemischten Kohlenwasserstoffe mit dem Siedepunkt 65 bis 70° erforderten 13,16 Brom, bis die rothe Färbung bleibend sich einstellte. Diese Brommenge ist äquivalent 6,9 Grm. Hexylen und so bleiben $13,3 - 6,9 = 6,4$ Grm. als Gewicht des vorhandenen Hexylwasserstoffs. Die Mischung wurde nun destillirt und alles, was unter 110° überging (bei welcher Temperatur die Flüssigkeit im Kölbchen sich zu schwärzen begann), in einer gewogenen Reagensröhre gesammelt. Das Gewicht des Destillats betrug 6,18 Grm. Nach diesen Zahlen scheint es, als ob das bei 65 bis 68° siedende Product eine Mischung von etwa gleichen Theilen Hexylwasserstoff und Hexylen sei.

VI. Die bei 94 bis 97° siedende Menge wurde zunächst in der Kälte mit Brom behandelt, bis die Flüssigkeit geröthet blieb. Die Beendigung der Reaction war dießmal nicht so leicht bemerkbar, die Mischung schwärzte sich etwas und mehr Bromwasserstoff entwickelte sich, obgleich der Kohlenwasserstoff sorgfältig mit Eis und Salz gekühlt wurde. Die gebromte Mischung begann bei etwa 95° zu sieden und wurde erhitzt bis 130°, wo die Flüssigkeit im Kolben beginnende Zersetzung zeigte; die Destillation wurde daher an dieser Stelle unterbrochen. Folgendes sind die Zahlen der quantitativen Bestimmung:

Gewicht der gemischten Kohlenwasserstoffe	14,21 Grm.
Gewicht des zugefügten Broms	12,9 „
Entsprechende Menge Heptylen	7,9 „
Bleibt für Heptylwasserstoff	6,3 „
Menge des wirklich erhaltenen Heptylwasserstoffs	6,15 „

Diesem Versuche nach würde es scheinen, daß in der zwischen 94 und 97° siedenden Portion der Oelbildner in etwas größerem Betrage vertreten sei, als der gesättigte Kohlenwasserstoff. Aber nach dem Verlaufe des Versuchs

glauben wir Grund zu der Vermuthung zu besitzen, daß die angegebene Menge Heptylen ein wenig zu hoch sei. Es war schwer, das Ende der Reaction zu bestimmen; das Hydrür blieb nicht gänzlich unangegriffen vom Brom und kleine Mengen Bromwasserstoffsäure waren fortwährend im Laufe der Operation entwickelt worden. Diese Umstände würden das Gewicht des angewandten Broms erhöhen und somit auch scheinbar das Gewicht des vorhandenen Oelbildners vergrößern. Als wir unsere Untersuchung auf die Ermittlung der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe ausdehnten, hatten wir Gelegenheit, diesen Versuch in weit größerem Mafsstabe und unter günstigeren Bedingungen zu wiederholen.

900 Grm. der Mischung von Heptylhydrür und Heptylen verlangten 716 Brom; diese Menge würde 439 Grm. Heptylen entsprechen. 900 Grm. einer Mischung gleicher Aequivalente Heptylwasserstoff und Heptylen würden 444 Heptylen enthalten.

Das Heptylenbromid konnte unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ohne Zersetzung nicht destillirt werden; es begann bei 150° sich zu schwärzen und dichte Dämpfe von Bromwasserstoff zu entwickeln. Wurde es in einem Dampfstrom destillirt, so erhielt man es nahezu farblos. Es läßt sich nicht aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden; wenn es dem Lichte ausgesetzt ist, so dunkelt es allmähig in der Farbe und entwickelt Bromwasserstoffgas. Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,7470 Grm. lieferten 1,0210 AgBr und 0,086 reducirtes Silber.

	Gefunden	Berechnet für die Formel $C_7H_{14}Br_2$
Br	61,66	62,01.

Das spec. Gewicht dieser Verbindung wurde bei $18,5^{\circ}$ zu 1,5146 gefunden, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Nachdem das Heptylhydrür mit verdünnter Kalilösung gewaschen, getrocknet und über Natrium rectificirt worden

war, hatte es einen constanten Siedepunkt zwischen 97 und 99°. Sein spec. Gewicht wurde in zwei Versuchen 1) = 0,6910 bei 19° und 2) = 0,6915 bei 18° gefunden. Warren und Storer fanden für denselben Kohlenwasserstoff aus Menhadenöl das spec. Gewicht = 0,6942 bei 17,5°.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome wurden folgende Zahlen erhalten :

- I. 0,1695 Grm. des Hydrürs gaben 0,5240 CO₂ und 0,2460 H₂O.
- II. 0,2638 Grm. des Hydrürs gaben 0,8119 CO₂ und 0,3733 H₂O.
- III. Eine unbestimmte Menge lieferte 0,5015 CO₂ und 0,2318 H₂O.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₇	84,00	84,29	83,94	84,14
H ₁₂	16,00	16,13	15,73	15,86
	100,00	100,42	99,67	100,00

Diese sechs Körper : Pentylwasserstoff und Amylen, Hexylwasserstoff und Hexylen, Heptylwasserstoff und Heptylen sind die einzigen Flüssigkeiten, welche wir aus dem unter 100° siedenden Antheile isoliren konnten. Wir suchten sorgfältig nach anderen Kohlenwasserstoffen, besonders nach Benzol und nach Cavenou's Hexoylen, welches nahe bei 80° siedet, aber ohne Erfolg. Der zwischen 70 und 90° siedende Antheil konnte durch wiederholte Destillationen in Producte mit Siedepunkten zwischen 65 und 70° und 90 und 100° geschieden werden; der um etwa 80° herum übergehende Antheil war sehr geringfügig, ja die ganze zwischen 70 und 90° übergehende Menge betrug nur wenige Gramme. Etwa ein Gramm der zwischen 80 und 82° siedenden Portion wurde mit starker Salpetersäure erhitzt, welche nur sehr langsam einwirkte. Nach Behandlung der Flüssigkeit mit Alkohol, Zink und Salzsäure und nachdem die Lösung mit Aether gewaschen war, konnte man die charakteristische Anilinreaction nicht hervorrufen. Eben so wenig konnte durch Behandlung des Kohlenwasserstoffs mit überschüssigem Brom und

Abdünsten der Mischung ein festes Bromid ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$) erhalten werden. Hieraus schliessen wir auf die Abwesenheit von Gliedern der Reihen $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ unter den durch Zersetzung des Paraffins erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

VII. *Zwischen 100 und 200° siedender Antheil.* —

Da dieser Antheil etwa ein Liter betrug, so hielten wir es für der Mühe werth, hiermit eine genauere Trennung der Kohlenwasserstoffe vorzunehmen, als mit der gewöhnlichen Methode der Fractionirung erreicht werden kann. Deshalb construirten wir einen kleinen Condensirapparat nach Warren's Princip und schieden mittelst desselben die Kohlenwasserstoffe zuerst nach Siedepunktsintervallen von 10°, dann von 5° und zuletzt von 2°. Die Kohlenwasserstoffe wurden über Natrium destillirt und die Temperatur der Kühltangente etwa 20° niedriger gehalten, als die der Dämpfe in dem Kolben. Eine beträchtliche Quantität Flüssigkeit mit dem Siedepunkte unter 100° wurde erhalten, und konnte in Hexylhydrür und Hexylen, Heptylhydrür und Heptylen geschieden werden. Die Flüssigkeitsmenge, welche mit dem Siedepunkte 100 bis 120° gewonnen wurde, war sehr gering. Etwa 120 Grm. constant bei 122 bis 125° siedend wurden erhalten. Von dieser Portion wurde Brom begierig absorbirt und somit die Gegenwart von Octylen wahrscheinlich gemacht, dessen Siedepunkt von Bouis zu 125°, von Pelouze und Cahours zu 118 bis 120° angegeben ist. Die Einwirkung von Brom lieferte folgendes Ergebniss:

Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs . . .	41,0 Grm.
Gewicht des verbrauchten Broms	34,0 „
Entsprechend einer Menge von Octylen gleich . .	24,1 „

Bei dem Hinzufügen von Brom dunkelte der Kohlenwasserstoff sehr rasch und eine geringe Menge theeriger Substanz sammelte sich auf dem Boden der Flasche. Da es unthunlich

war, die Mischung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zu destilliren, indem das Bromid schon bei geringer Temperaturerhöhung Zersetzung erleidet, so wurde es mit alkoholischer Kalilösung behandelt und mit aufgerichtetem Kühler einige Stunden erhitzt, bis einige Tropfen auf Wasser fallen gelassen auf der Oberfläche schwimmend blieben. Wasser wurde nun zugegeben, die leichtere Flüssigkeit abgehoben, getrocknet und fractionirt. Der grössere Theil ging über zwischen 120 und 140°; der nächste Antheil zwischen 140 und 160° war von weit geringerem Betrage, während kaum Tropfen zwischen 160 und 180° übergingen. Ueber diesen Punkt hinaus kam das Thermometer mehr zur Ruhe und zwischen 180 und 200° destillirte eine nahezu gleich grosse Quantität über wie zwischen 120 und 140°. Diese siedete bei einer erneuten Destillation bei 185 bis 190°. Sie besaß einen schwachen Knoblauchgeruch und war schwerer als Wasser. Die Analyse zeigte, daß der Körper annähernd die Formel $C_8H_{15}Br$ besaß.

I. 0,4755 Grm. der Bromverbindung gaben 0,4165 AgBr und 0,0180 reducirtes Silber.

II. 0,4600 Grm. der Bromverbindung gaben 0,4100 AgBr und 0,0150 reducirtes Silber.

	Berechnet.	Gefunden	
		I.	II.
Br	41,8	40,1	40,7.

Nach Rubien *), von welchem diese Verbindung zuerst beschrieben wurde, besitzt sie den Siedepunkt 185°.

Die zwischen 120 und 140° siedende Portion wurde durch wiederholte Destillation in Octylwasserstoff, Siedepunkt 122 bis 125°, und in eine Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch geschieden, welche ihren constanten Siedepunkt bei 130 bis 135° hatte und Brom mit Begierde absorbirte. Diese war aller Wahrscheinlichkeit nach Capriliden, dessen Siede-

*) Diese Annalen 113, 294.

punkt Rubien (a. a. O.) bereits bei 133 bis 134° gefunden hatte. Seine Bildung ist unzweifelhaft der verlängerten Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf $C_8H_{15}Br$ zuzuschreiben.

Wirkung des Chlors auf die bei 122 bis 125° siedenden gemischten Kohlenwasserstoffe. — 34 Grm. der Kohlenwasserstoffe wurden in einem Destillirkölbchen abgewogen, in eine Mischung von Eis und Wasser getaucht und ein langsamer Strom von Chlorgas im Dunkeln durchgeleitet. Das Chlor wurde rasch absorbirt und während der ersten Stunde entwickelte sich nur wenig Chlorwasserstoff; während der zweiten Stunde und gegen Ende der Operation nahm die Entwicklung dieses letzteren bedeutend zu und die Mischung dunkelte stark. Die gechlorte Flüssigkeit wurde hierauf in einem Dampfstrome destillirt; sobald das Destillat schwerer als Wasser erschien, wurde die Vorlage gewechselt, die schwere Flüssigkeit abgehoben, getrocknet und destillirt. Sie begann etwa bei 220° zu sieden, zeigte aber keinen constanten Siedepunkt; doch ging der gröfsere Antheil zwischen 230 und 240° über. Bei dieser Temperatur erlitt das Product schnelle Zersetzung. Der bei 230 bis 240° siedende Theil wurde von Neuem in einem Dampfstrome destillirt. Nachdem er über Chlorcalcium getrocknet, schien er nahezu farblos, schwerer als Wasser und von angenehmem aromatischem Geruche. Die Analyse erwies ihn als Octylendichlorid.

0,2760 Grm. des Chlorids gaben 0,4225 AgCl und 0,0100 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	38,80	39,09

Die nach der Behandlung mit Chlor und Brom erhaltenen Antheile von Octylhydrür wurden hierauf gemischt und über Natrium destillirt. Die Mischung begann bei 118° zu sieden und etwa zwei Fünftel gingen unter 122° über, während das Uebrige zwischen 122 und 125° überdestillirte. Beide Antheile

wurden durch Bromdämpfe augenblicklich geröthet. Die bei 122 bis 125° siedende Menge wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

0,2970 Grm. des Kohlenwasserstoffs gaben 0,9170 CO₂ und 0,4095 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₈	84,22	84,20
H ₁₈	15,78	15,82
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,52.

Das spec. Gewicht dieses Antheils wurde zu 0,7207 gefunden bei 15,5°; die bei 118 bis 122° siedende Menge hatte bei 15,6° ein spec. Gewicht = 0,7165. Zincke fand 0,7124 bei 16° für den normalen Octylwasserstoff *). Schorlemmer's Dibutyl, welches bei 123 bis 125° siedet, hat das spec. Gewicht 0,7032 bei 17° **).

Einwirkung von Untersalpetersäure auf die bei 122 bis 125° siedende Mischung von Octylwasserstoff und Octylen. — Vor vielen Jahren beschrieb Guthrie eine feste krystallinische Verbindung von Amylen und Untersalpetersäure C₅H₁₀(NO₂)₂. So leicht bildet sich diese Verbindung, daß die Reaction des Gases auf Amylen eine sehr gute Probe auf die Gegenwart dieses Oelbildners abgibt und verhältnißmäßig geringe Mengen Amylen mit Hülfe der Untersalpetersäure entdeckt und von beträchtlichen Mengen Amylwasserstoffs getrennt werden können. Wir haben die Reaction von Untersalpetersäure auf die Mischung von Octylhydrür und Octylen studirt, in der Hoffnung, eine Methode zur leichteren Trennung dieser Kohlenwasserstoffe zu finden. Wir erhielten jedoch keinen festen Nitrokörper. Als das Gas die Mischung der Kohlenwasserstoffe durchstrich, wurde es heftig absorbirt

*) Diese Annalen **161**, 1.

) Dasselbst **161, 281.

und ein schweres Oel schied sich aus. Dasselbe besaß einen dem Castoröl ähnlichen Geruch und konnte nur in einer Kältemischung aufbewahrt werden; bei der Destillation auch im Dampfströme wurde es augenblicklich zersetzt.

VIII. Die nächste wohl begrenzte Fraction der ursprünglichen, zwischen 100 und 200° siedenden Flüssigkeit destillirte bei 145 bis 148° constant über. Hierbei war zu bemerken, daß in dem Maße, als diese Fraction an Menge zunahm, und die nächst angrenzenden freier von Octylhydrür und Octylen wurden, dieselben auch allmählig einen sehr charakteristischen und unangenehmen Geruch annahmen, gänzlich verschieden von der bei 122 bis 125° siedenden Fraction. Ein Theil des Kohlenwasserstoffgemisches wurde mit Brom in der Kälte behandelt. Dieselbe Schwärzung wurde beobachtet, wie bei dem zwischen 122 und 125° siedenden Antheile, aber sie war in keiner Weise so hervortretend, als in jenem Falle, und es war unschwer zu sehen, wann ein entschiedener Ueberschuß von Brom zugefügt worden war. Folgendes giebt die Einzelheiten des Versuchs :

Menge des Kohlenwasserstoffs	. . .	18,95 Grm.
Verbrauchte Menge Broms	. . .	12,8 „
Entsprechend einer Menge Nonylen von	10,0	„

Da es unmöglich war, auch in einem Dampfströme, das Hydrür abzudestilliren, ohne gleichzeitig die Bromverbindung zu zersetzen, so wurde die Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilauge behandelt und einige Zeit mit aufwärts gerichtetem Kühler destillirt. Hierauf wurde Wasser zugegeben, das dunkelbraune Oel abgehoben, getrocknet und destillirt; es begann bei 150° zu siedern und einzelne Fractionen wurden gesammelt von je 10 zu 10 Graden. Die beträchtlichsten Antheile gingen bei 160 bis 170° und 200 bis 218° über. Die zwischen 200 und 218° erhaltene Menge siedete bei wiederholter

Destillation fast vollständig zwischen 208 und 212° und hatte annähernd die Zusammensetzung $C_9H_{17}Br$.

0,4165 Grm. des Bromids gaben 0,8370 AgBr und 0,0105 reducirtes Silber.

	Berechnet	Gefunden
Br	39,0	36,3.

Die erhaltene Quantität war zu klein, um Reinigung zuzulassen. Ein zweiter Theil der zwischen 145 und 148° siedenden Flüssigkeit wurde mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Eine bedeutende Temperaturerhöhung wurde beobachtet, so daß die Mischung abgekühlt werden mußte, um so viel wie möglich der polymerisirenden Wirkung der starken Säure vorzubeugen. Das überschwimmende Oel wurde hierauf abgehoben, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet und über Natrium destillirt. Etwa die Hälfte der Flüssigkeit ging unter 170° über, worauf das Thermometer schnell über 340° stieg und die Destillation unterbrochen wurde. Beim Abkühlen erstarrte die dicke ölige Flüssigkeit in der Retorte. Der unter 170° siedende Theil wurde nochmals über Natrium destillirt und siedete nun fast vollständig zwischen 145 und 150°. Nun wurde es mit dem nach Behandlung mittelst Brom erhaltenen Hydrür (siehe vorhergehenden Abschnitt) gemischt und abermals über Natrium destillirt. Der Siedepunkt war unverändert, der grössere Theil der Flüssigkeit ging bei 147 bis 148° über. Diese Flüssigkeit ist Nonylhydrür, wie die folgende Analyse beweist :

0,1970 Grm. des Hydrürs gaben 0,6080 CO_2 und 0,2820 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C_9	84,37	84,16
H_{20}	15,63	15,92
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,08.

Eine Bestimmung der Dampfdichte lieferte nachstehendes Ergebnifs :

20 *Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung*

Ballon mit Luft	13,8050 Grm.
Temperatur der Luft	13,7° C.
Ballon mit Dampf gefüllt . .	14,0525 Grm.
Temperatur beim Zerschmelzen	209° C.
Zurückgebliebene Luft	0
Inhalt des Ballons	116,8 CC.

Dampfdichte für C_9H_{20} ($H = 1$) berechnet 64,0, gefunden 66,21. Das spec. Gewicht der Verbindung war 0,7279 bei 13,5°, verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur.

Es verdient hier bemerkt zu werden, daß von Pelouze und Cahours im amerikanischen Petroleum keine um 145 bis 148° siedende Flüssigkeit entdeckt wurde. Das von diesen Chemikern abgeschiedene Nonylhydrür hatte den Siedepunkt 136 bis 138°. Wir haben uns selbst vergewissert, daß keine bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit sich unter den aus festem Paraffin erhaltenen Producten befindet. Der Siedepunkt des von uns dargestellten Nonylwasserstoffs stimmt vollständig überein mit dem durch Rechnung erhaltenen, unter der Voraussetzung, daß die Siedepunktsdifferenzen der einfacheren Glieder der C_nH_{2n+2} -Reihe fortwährend um je 4° sich verringern, bis die bekannte Differenz von 19° erreicht ist (Schorlemmer).

Siedepunkt berechnet für C_9H_{20} 146°; gefunden 147 bis 148°.

Einwirkung des Chlors auf Nonylhydrür. — Etwa 15 bis 20 Grm. des gereinigten Kohlenwasserstoffs wurden in einem kleinen, mit aufrechtem Kühler verbundenen Kolben erhitzt und ein Strom trockenen Chlors durch die Flüssigkeit getrieben. Der Apparat war direct dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Einwirkung schien augenblicklich zu beginnen, die Flüssigkeit wurde ein wenig dunkler und eine große Menge Chlorwasserstoffgas entwickelte sich. Das Chlor verursachte Entzündung beim Eintritt in die erhitzte Flüssigkeit,

so dafs ein Lichtblitz auftrat mit jeder Gasblase, welche von dem Kohlenwasserstoff aufgenommen wurde. Um so viel wie möglich die Bildung hochgechlorter Produkte zu vermeiden, wurde das Durchleiten des Chlors gelegentlich unterbrochen und die Flüssigkeit destillirt; die über 200° siedende Flüssigkeit wurde bei Seite gethan und das, was unter dieser Temperatur übergang, der weiteren Einwirkung des Chlors ausgesetzt. Zuletzt wurde der gröfsere Theil der Flüssigkeit zwischen 200 und 230° siedend gefunden, während etwa zwei Fünftel einen höheren Siedepunkt hatten. Bei wiederholter Destillation wurde der erstere Antheil in zwei Portionen geschieden, in eine bei 190 bis 198° siedende und eine andere constant bei 240 bis 245° siedende. Der erste Antheil gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Nonylchlorids übereinstimmten.

I. 0,6670 Grm. des Chlorids gaben 0,5937 AgCl und 0,0100 reducirtes Silber.

II. 0,5195 Grm. des Chlorids gaben 0,4930 AgCl und 0,0080 metallisches Silber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	21,9	22,5	22,8.

Das spec. Gewicht des Nonylchlorids wurde bei 14° zu 0,8962 ermittelt. Pelouze und Cahours fanden das sogenannte Pelargylchlorid bei 196° siedend und mit einem spec. Gewicht 0,899 bei 16° . Es ist jedoch trotz der Uebereinstimmung dieser Resultate in hohem Grade wahrscheinlich, dafs die von uns erhaltene Flüssigkeit eine Mischung von primärem und secundärem Chloride war, und dieselbe Vermuthung ist wahrscheinlich bei dem von Pelouze und Cahours erhaltenem Producte zulässig.

Der bei 245° siedende Theil war aller Wahrscheinlichkeit nach $C_9H_{18}Cl_2$, durch die weitergehende Reaction des Chlors auf das Hydrür erzeugt; die erhaltene Menge war jedoch zur Reindarstellung für die Analyse ungenügend.

IX. Die nächstfolgende wohlcharakterisirte Fraction hatte einen constanten Siedepunkt bei 170 bis 172°. Sie gab bei der Behandlung mit Brom folgende Resultate :

Gewicht der angewandten Flüssigkeit . . .	4,80 Grm.
Gewicht des verbrauchten Broms	3,38 „
Entsprechend einer Menge Dekylen von . .	2,95 „

Die Flüssigkeit war durch das Brom zu dunkel geröthet, so dafs offenbar ein zu grofser Ueberschufs zugegeben worden war, wodurch die Menge des Oelbildners zu grofs erschien. Die zum Versuche verwandte Quantität des Kohlenwasserstoffs war zu gering und eine Wiederholung im gröfseren Mafsstabe wäre geboten gewesen. Jedoch wir waren gezwungen, mit unserem Material zu sparen, da wir keine zweckmäfsige Methode finden konnten, um die gebromte Verbindung von dem noch unangegriffenen Hydrür ohne Zersetzung zu trennen. Kochen mit alkoholischer Kalilauge gab ein sehr unbestimmtes Resultat.

Etwa 37 Grm. der gemengten Kohlenwasserstoffe wurden vorsichtig mit Salpeterschwefelsäure behandelt und die Mischung gekühlt, um die Reaction zu mäßigen. Nach etwa 17 stündigem Stehen wurde das klare bernsteingelbe Oel abgehoben, wiederholt gewaschen und in einem Dampfstrom destillirt. Nachdem etwa ein Drittel der Flüssigkeit übergegangen war, erlitt das in dem Kölbchen Zurückbleibende plötzliche Zersetzung, wurde nahezu fest und entband reichliche Dämpfe von Stickoxydgas. Das Destillat, welches auf Wasser schwamm, wurde getrocknet und destillirt; es begann bei 169° zu siedend und ging vollständig unter 175° über. Nach so lange wiederholter Destillation über Natrium, bis das Metall nicht länger angegriffen wurde, blieb der Siedepunkt constant bei 166 bis 168°. Die Analyse ergab :

0,2090 Grm. des Hydrürs lieferten 0,6460 CO₂ und 0,2950 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	84,45	84,30
H_{22}	15,55	15,69
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,99.

Das spec. Gewicht war bei $13,5^{\circ}$ C. 0,7394 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Schorlemmer's Diamyl (Dekatyhydrür), durch Einwirkung von Natrium auf Amyljodid erhalten, siedet bei 158 bis 159° und hatte bei 14° ein spec. Gewicht 0,7275. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Kohlenwasserstoff nicht das normale Hydrür ist, sondern zu dem bei 168° siedenden Dekatyhydrür in demselben Verhältnisse steht, wie das bei 30° siedende Amylhydrür zu dem isomeren, bei 39° siedenden, oder wie das bei 90° siedende Aethylamyl, spec. Gewicht 0,6819 bei 18° , zu dem normalen Heptylhydrür, dessen Siedepunkt 99° und dessen spec. Gewicht 0,6915 bei 18° ist. Das von Pelouze und Cahours aus Petroleum erhaltene normale Dekatyhydrür hatte das spec. Gewicht 0,735 bei 15° ; das von Greville Williams in dem Oele aus Bogheadkohle gefundene Hydrür hatte das spec. Gewicht 0,7365 bei 18° .

Eine Dampfdichtebestimmung des Dekatyhydrürs aus Paraffin ergab die folgenden Zahlen :

Ballon mit Luft	13,9745 Grm.
Temperatur der Luft	12° C.
Ballon mit Dampf	14,2275 Grm.
Temperatur beim Zuschmelzen	222° C.
Eingeschlossene Luft	0,2 CC.
Inhalt des Ballons	105,5 CC.

Dampfdichte berechnet für $C_{10}H_{22}$ ($H=1$) 71; gefunden 72,8.

X. Der folgende Antheil der unter 200° siedenden Fraction destillirte constant zwischen 192 und 197° , wobei der gröfsere Theil etwa bei 193 bis 195° übergieng. Diese bei 193 bis 195° siedende Portion wurde mit Brom behandelt und folgendes Ergebnifs gewonnen :

24 Thorpe u. Young, über die vereinigte Wirkung

1)	7,63 Grm.	verbrauchten	4,76 Brom.
2)	7,18	"	4,09 "
<hr/>			
Im Mittel	7,405	"	4,425 "

Eben so wurde die bei 195 bis 197° siedende Portion behandelt und auf 7,04 Grm. des Kohlenwasserstoffs 3,85 Brom verbraucht.

Angenommen, daß diese Fractionen Mischungen von Hendekatylyhydrür und Hendekatylen seien, so entsprechen 4,425 Grm. Brom 3,78 Grm. des Oelbildners, wonach 3,625 Grm. für das Hydrür bleiben; d. h. die Fraction ist eine Mischung von Hendekatylyhydrür und Hendekatylen in gleichen Verhältnissen.

Eine Bestimmung der Dampfdichte des bei 193 bis 195° siedenden Antheils gab folgende Zahlen :

Ballon mit Luft	13,2640 Grm.
Temperatur der Luft	16° C.
Ballon mit Dampf	13,5470 Grm.
Temperatur beim Zuschmelzen		261° C.
Eingeschlossene Luft	0,8 CC.
Inhalt des Ballons	113 CC.

Dampfdichte gefunden 81,1; berechnet 77,5.

XI. *Zwischen 200 und 300° siedender Antheil.* — Bei lange fortgesetzter Destillation über Natrium schieden sich die ursprünglich innerhalb jener Grenzen siedenden 2½ Liter Flüssigkeit in folgende Fractionen :

- 1) 212 bis 215°.
- 2) 230 bis 235° erstarrt bei — 14,5°.
- 3) 252 bis 255° " " — 5,5°.
- 4) 273 bis 276° " " + 2,0°.
- 5) 290 bis 295°.

Diese Siedepunkte sind uncorrectirt, die Erstarrungstemperaturen nur annähernd; der über 300° (nahe bei 315° C.) siedende Antheil erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur.

Die folgenden Detailangaben über die Resultate der Behandlung mit Brom zeigen, daß die einzelnen Antheile ausnahmslos aus Mischungen von Oelbildnern und Hydrüren bestanden.

Fraction 212 bis 215°.	4,48 Grm. verlangten	2,65 Brom.
" 230 bis 235°.	4,28 " "	1,92 "
" 252 bis 255°.	1) 9,38 " "	2,95 "
	2) 8,605 " "	2,67 "
	3) 5,13 " "	1,54 "
" 273 bis 276°.	7,39 " "	2,04 "

XII. Wie bereits erwähnt wurde bei der ersten Destillation des durch Spaltung der 3½ Kilo Paraffin erhaltenen Oels eine beträchtliche Menge einer Substanz erhalten, welche, da ihr Siedepunkt höher als die Temperaturen des Quecksilberthermometers lag, in der Retorte zurückblieb und beim Abkühlen erstarrte. Die rohe Substanz schmolz bei 31°, doch durch Umkrystallisiren mit Aether stieg der Schmelzpunkt. Deshalb wurde die ganze Menge in kleine Stücke geschnitten, über Filtrirpapier gestreut, um das anhängende Oel so weit wie möglich zu entfernen und hierauf wiederholt aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt unverändert blieb. Der Körper schmolz nun beständig bei 41,5° und erstarrte bei 40,5° und konnte innerhalb der Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden. Er krystallisirte aus Aether in schönen weissen atlasglänzenden Schuppen und gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom die folgenden Zahlen :

0,3035 Grm. lieferten 0,9590 CO₂ und 0,419 Wasser.

C	85,19
H	15,34
	<hr/>
	100,53.

Einwirkung des Broms auf das bei 41,5° schmelzende feste Paraffin. — Einige Gramm der Substanz wurden mit Schwefelkohlenstoff gelöst und vier kleine Tropfen Brom zugesetzt. Diese geringe Menge genügte, um die Flüssigkeit stark zu färben. Nach 12 bis 15 stündigem Stehen erschien die Färbung ungeändert und verschwand selbst nach 12 stündigem Erwärmen auf 60 bis 70° nicht. Als die Flüssigkeit

bis auf 150° erhitzt wurde, verschwand die Färbung nach einigen Stunden und beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich Bromwasserstoff. Nochmals wurden etwa 10 Tropfen Brom zugegeben und die Flüssigkeit von Neuem auf 150° erhitzt, aber keine Verminderung der rothen Farbe der Lösung konnte bemerkt werden, obgleich beim Oeffnen der Röhre reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff entbunden wurden. Diese Beobachtung scheint zu beweisen, daß der bei 41,5° schmelzende Kohlenwasserstoff ein Glied der C_nH_{2n+2} -Reihe ist.

Einwirkung der Hitze auf das bei 41,5° schmelzende Paraffin. — Nachdem wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether keine Aenderung in dem Schmelzpunkte dieses Körpers mehr hervorbrachte und das Verhalten gegen Brom klar erwies, daß er zur Sumpfgasreihe gehöre, so hielten wir es für interessant, die vereinigte Wirkung von Hitze und Druck auf denselben zu untersuchen. Die Einzelheiten des Versuches sind bereits in Abschnitt I gegeben. Nach sechs Destillationen war er vollständig in eine Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe begann bei 40° zu sieden und etwa ein Sechstel ging unter 100° über, ein Drittel etwa zwischen 100 und 200° und der grössere Theil des Rückstands unter 300; die geringe in der Retorte zurückbleibende Menge erstarrte beim Abkühlen.

In einem zweiten Versuche wurde die Reaction des Broms auf die flüssigen Kohlenwasserstoffe quantitativ bestimmt.

Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs 5,73 Grm.

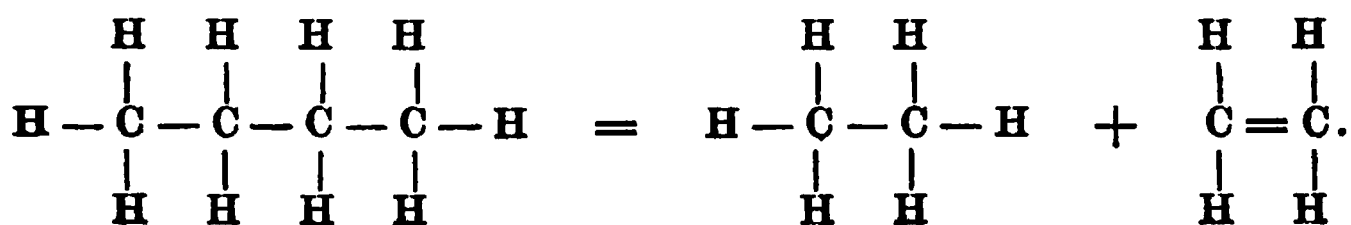
Gewicht des bis zur Röthung zugesetzten Broms . . . 8,07 „

Die Reaction des Broms war sehr kräftig und mußte durch Abkühlung gemäfsigt werden. — Diese Versuche ergaben mit Gewifsheit, daß das feste Paraffin (C_nH_{2n+2}) durch Hitze und Druck in eine Mischung von Hydrüren und Oelbildnern gespalten wurde.

Diese Art der Spaltung scheint wenigstens für die höheren Glieder der Reihe der normalen Paraffine allgemein gültig zu sein. Wenn die Constitution dieser Körper durch eine Kette versinnlicht wird, in welcher die Kohlenstoffatome in einfacher Reihe aneinandergeschlossen sind :



so muß man sich die gleichzeitige Bildung von Hydrüren und Oelbildnern dadurch verursacht denken, daß die Affinitäten einer gewissen Anzahl der CH_2 -Gruppe gelockert werden. Unter dem Einflusse der Wärme lösen sich diese Gruppen los (vibriren außerhalb der Sphäre gegenseitiger Anziehung) und verbinden sich wieder, um gesättigte Kohlenwasserstoffe zu bilden. Nimmt man der Einfachheit wegen an, daß diese Zersetzung auch bei so niedrigen Gliedern der Reihe, wie beim Butylwasserstoff stattfindet, so mag dieselbe in folgender Art dargestellt werden :



Wir können nur unvollständigen Beweis für den wahren Zersetzungs Vorgang beibringen, ob er begleitet ist von einer stufenweisen Abstofsung von Aethylen, wobei ein Hydrür mit einer größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen zurückbleibt, oder ob das Paraffin einfach sich spaltet in ein Hydrür und einen Oelbildner mit gleichviel Kohlenstoffatomen, wie in der obigen Gleichung. Keine dieser Annahmen ist durch den Versuch in exacter Weise begründet. Wenn der Einfluß der Wärme die erstere Art der Zersetzung verursachte, so hätten wir nach lange fortgesetztem Erhitzen eine große Menge Aethylen erhalten müssen, besonders wenn der verflüssigte Antheil reich ist an Kohlenwasserstoffen von niedrigem Moleculargewicht; allein, wie wir bereits dargelegt, ist der Vorgang der Verflüssigung mit der Entbindung von ver-

hältnißmäfsig geringen Gasmengen verknüpft. Andererseits zeigt sich bei Betrachtung der Brommengen, welche zur bleibenden Röthung der unter 200° siedenden Kohlenwasserstoffe erforderlich waren, dafs das Verhältnifs der Hydrüre zu den Oelbildnern in den verschiedenen Mischungen mit der Zunahme des Moleculargewichts steigt. Es scheint somit, dafs die zwischen 200 und 300° siedenden Flüssigkeiten nicht Mischungen von Hydrüren und Oelbildnern nach gleichem Atomverhältnisse sind, wie die bei 65 bis 70° und 94 bis 97° u. s. w. siedenden Antheile.

Es wäre ohne Zweifel interessant gewesen, die relative Menge der zwölf aus den Zersetzungsproducten des Paraffins abgeschiedenen Antheile zu bestimmen. Aber wenn man bedenkt, dafs ihre Trennung nur nach einigen tausend Destillationen zu bewirken war, so wird es augenscheinlich, dafs die nach so langwieriger Behandlung erhaltenen Mengen kein zuverlässiges Zeugniß für die in der ursprünglichen Flüssigkeit vorhandenen Quantitäten ablegen. Dennoch haben wir den bestimmten Eindruck, dafs die bei 94 bis 97° und 122 bis 125° siedenden Mengen, wenn überhaupt, doch nur um ein Geringes niedriger waren, als die bei 252 bis 255° und 273 bis 276° siedenden.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

(Eingelaufen den 11. August 1872.)

60) Ueber durch Alkohol gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul und über den Wassergehalt des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks und Eisenoxydalkali's ;

von *L. Caro*, Stud. pharm.

Im Decemberheft des Archivs der Pharmacie **198**, 197 findet sich ein kleiner Aufsatz von Barckhausen über durch Alkohol gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul, in welchem derselbe, auf seine Versuche gestützt, behauptet, daß das auf angegebene Art dargestellte schwefelsaure Eisenoxydul weniger Krystallwasser enthalte, als das krystallisirte. Um diese Angaben zu prüfen, habe ich ein nach Barckhausen's Angabe dargestelltes schwefelsaures Eisenoxydul einer näheren Untersuchung unterworfen.

Zur Darstellung desselben löste ich 50 Grm. reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 50 CC. Wasser auf, welches mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert war. Die klare Lösung wurde mit 50 CC. käuflichen absoluten Alkohols unter Umrühren gefällt. Die Temperatur der Flüssigkeit normirte ich sowohl bei der Lösung als auch bei der Fällung auf 40° C. Das so erhaltene bläulichweifse Krystallmehl wurde mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe von der Mutterlauge befreit, noch mit 25 CC. desselben Alkohols ausgewaschen. Hierauf wurde das Salz mehrmals zwischen Filtrirpapier scharf geprefst, worauf es so

trocken wurde, daß es, ganz wie es auch Barckhausen angiebt, an den trockenen Wandungen eines Becherglases nicht mehr haftete. Dieses so erhaltene Salz untersuchte ich sofort nach dem Pressen und fand folgende Resultate :

0,521 Grm. Substanz lieferte 0,4375 schwefelsauren Baryt.

1,479 Grm. Substanz lieferte 0,3784 Eisenoxyd.

0,765 Grm. Substanz lieferte 0,3488 Wasser.

Hieraus folgt für 100 Theile Salz :

	gefunden	berechnet
SO ³	28,82	28,78
FeO	25,59	25,90
H ² O	45,59	45,32
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Zur Wasserbestimmung war die Substanz im Rohr geglüht und die entstehenden Dämpfe mittelst trockenen Luftstroms über glühendes chromsaures Blei in ein Chlorcalciumrohr geleitet. Das in der Kugel des Chlorcalciumrohres befindliche Wasser verhielt sich indifferent gegen Lackmuspapier. Chlorbaryumlösung vermochte sowohl vor als auch nach der Oxydation mit Salpetersäure nicht die geringste Reaction hervorzubringen.

Die erhaltenen Resultate beweisen thatsächlich den Gehalt von 7 Mol. Wasser auch in mit Alkohol gefälltem schwefelsaurem Eisenoxydul.

Barckhausen gründet seine Behauptung auf das Verhalten des betreffenden Salzes bei Titration mit Chlorkalklösung. Die von ihm ausgeführten Versuche können keine genauen Resultate geben, da er das schwefelsaure Eisenoxydul in angesäuerter Lösung zur Titration verwandte. Mohr führt an, daß Eisenoxydul zu Anfang der Titration erst in schwach alkalischer Lösung sich befinden müsse und erst nach Hinzulaufen der ersten chlorhaltigen Flüssigkeit sauer gemacht werden dürfe; überhaupt müßte die Oxydation jedesmal mit Chamäleon zu Ende geführt werden. Ich prüfte verschiedentlich Barckhausen's Methode, doch erhielt ich nie übereinstimmende Resultate. Um daher genaue Resultate zu erhalten,

zog ich es vor, mit Chamäleonlösung zu titrieren und gelangte mit verschiedenen Salzen zu folgenden Resultaten. Bemerken will ich noch, daß die Titrationsen zu gleicher Zeit mit ein und derselben Chamäleonlösung ausgeführt wurden.

***α*) Frisch gefälltes schwefelsaures Eisenoxydul; trocken.**

- 1) 2,0 Grm. brauchten 17,6 CC. Chamäleon.
- 2) 2,0 Grm. brauchten 17,6 CC. Chamäleon.

***β*) Dasselbe Salz nach 24 stündigem Liegen an der Luft.**

- 1) 2,0 Grm. brauchten 17,6 CC. Chamäleon.
- 2) 2,0 Grm. brauchten 17,6 CC. Chamäleon.

***γ*) Dasselbe Salz, einen Monat in gut verschlossenem Gefäß aufbewahrt.**

- 1) 2,0 Grm. brauchten 17,4 CC. Chamäleon.
- 2) 2,0 Grm. brauchten 17,4 CC. Chamäleon.

***δ*) Dasselbe Salz, einen Monat an offener Luft bei normaler Zimmertemperatur.**

- 1) 2,0 Grm. brauchten 17,6 CC. Chamäleon.
- 2) 2,0 Grm. brauchten 17,6 CC. Chamäleon.

Die kleine Differenz bei dem Salze *γ* kann ohne Zweifel auf Versuchsfehler geschoben werden. Keinesfalls wird dadurch eingetretene Oxydation dargethan, weil bei dem Salze *δ*, welches eben so lange aufbewahrt, aber wegen freien Zutritts der Atmosphäre noch mehr der Oxydation ausgesetzt war, diese nicht eingetreten war.

Um aus den Versuchen einen Rückschluß auf die in dem Salze enthaltene Eisenmenge machen zu können, habe ich den Titre der Chamäleonlösung durch auf's Sorgfältigste rein und trocken dargestelltes schwefelsaures Eisenoxydulammoniak festgestellt.

- 1) 2,0 dieses Salzes brauchten 12,4 CC.
- 2) 2,0 dieses Salzes brauchten 12,4 CC.

obiger Chamäleonlösung.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß 1 CC. der angewandten Chamäleonlösung 0,02304 Grm. Eisen entspricht. Der Eisengehalt des durch Alkohol gefällten Eisenvitriols beträgt also nach der Untersuchung des Salzes *α*, *β* und *δ* 20,27 pC., nach der des Salzes *γ* 20,04 pC., während die Rechnung nach der Formel $\text{FeSO}^4 + 7 \text{H}^2\text{O}$ 20,14 pC. verlangt.

Aus allen diesen Thatsachen geht bestimmt hervor, daß das mit Alkohol gefällte Salz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das krystallisirte, also ohne Differenzen befürchten zu müssen zur Titration verwendet werden kann.

Bei Gelegenheit meiner Versuche, die von Barckhausen benutzte Untersuchungsmethode zu prüfen, war ich zufällig zu zwei fast übereinstimmenden Resultaten gelangt, welche mich glauben ließen, daß das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak und folglich auch das schwefelsaure Eisenoxydulkali nicht 6, sondern nur 5 Mol. Wasser enthalten, und gerade zu dieser Zeit kam mir eine Arbeit von Rheineck (Chem. Centralblatt, December 1871, Nr. 49) zu Gesicht, in welcher eben die Behauptung aufgestellt wird, sowohl das Ammoniak- als auch das Kalidoppelsalz enthalte nicht 6, sondern nur 5 Mol. Wasser. Es schien mir von Interesse, diese Angaben durch Versuche zu prüfen. Ich verfuhr bei der Wasserbestimmung des Kalidoppelsalzes ganz wie im vorigen Falle, indem ich im Rohre glühte und die durch trockenen Luftstrom über glühendes chromsaures Bleioxyd geführten Dämpfe in ein Chlorcalciumrohr leitete.

Die Resultate sind folgende :

α) 1,761 Grm. Substanz lieferten 0,439 Wasser.

β) 1,3015 Grm. Substanz lieferten 0,3235 Wasser.

Hieraus folgt für 100 Theile Salz :

α) 24,9 pC. Wasser, berechnet bei 6 Mol. 24,88 pC.

β) 24,85 pC. Wasser, berechnet bei 6 Mol. 24,88 pC.

Hieraus ergibt sich der Gehalt von 6 Mol. Wasser.

Die Wasserbestimmung läßt sich mit dem Ammoniakdoppelsalz nicht in dieser Weise ausführen. Ich bestimmte deshalb mit möglichster Genauigkeit den Schwefelsäuregehalt desselben und erhielt folgende Resultate :

1,743 Grm. Substanz lieferten 2,0775 schwefelsauren Baryt.

Hieraus folgt für 100 Theile Salz :

SO^3 40,92.

Bei einem Gehalt von 6 Mol. Wasser müssen darin 40,82 pC. Schwefelsäure enthalten sein.

Hieraus ergibt sich also, daß auch die Angabe von Reineck sowohl in Bezug auf das Kali- als auch das Ammoniaksalz unrichtig ist.

Halle, 26. März 1872.

Nachdem mir der Verfasser diese Abhandlung zur Versendung an die Redaction der Annalen übergeben hatte, kam mir das 10. Heft des Journals für prakt. Chemie zu Gesicht, worin Dr. E. Fleischer mittheilt, daß er den Wassergehalt des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks eben so hoch wie Caro gefunden hat. Weil aber die Arbeit des Letzteren noch andere Thatsachen festgestellt hat, so habe ich deren Publication dennoch für angemessen gehalten.

W. Heintz.

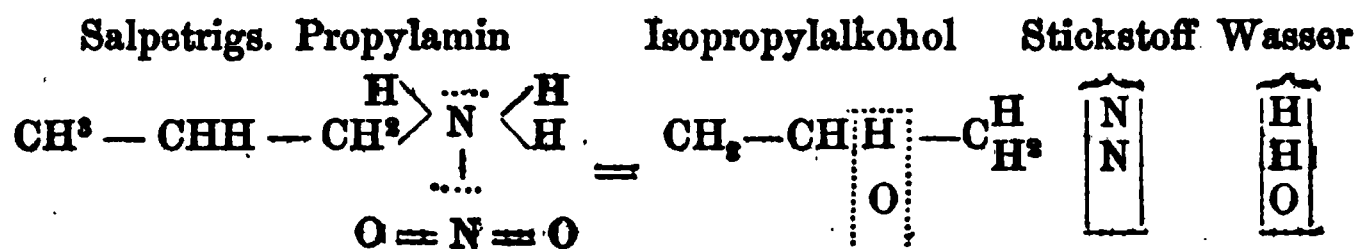
61) Ueber Wasserstoffverschiebung am Kohlenstoffskelett organischer Verbindungen;

von *W. Heintz.*

Die merkwürdige Umwandlung von normalem Propylalkohol in Isopropylalkohol, welche von Linnemann *) beobachtet worden ist, bietet ein so großes Interesse dar, daß es wohl gerechtfertigt erscheinen dürfte, die Vorstellung, welche man sich von der dabei stattfindenden chemischen Action zu machen hat, auch von anderer, als des Entdeckers Seite beleuchtet zu finden.

*) Diese Annalen **161**, 15.

Linnemann hat nämlich gezeigt, daß, wenn äquivalente Mengen von salpetrigsaurem Silber und von salzsaurem Propylamin gemischt werden und das in dem vom Chlorsilber getrennten Filtrat enthaltene salpetrigsaure Propylamin durch Einkochen bis zur Trockne zersetzt wird, neben Stickstoff und Wasser Isopropylalkohol entsteht. Die Propylgruppe geht bei diesem Vorgange in die Isopropylgruppe über. Linnemann stellt denselben durch folgende Gleichung dar :

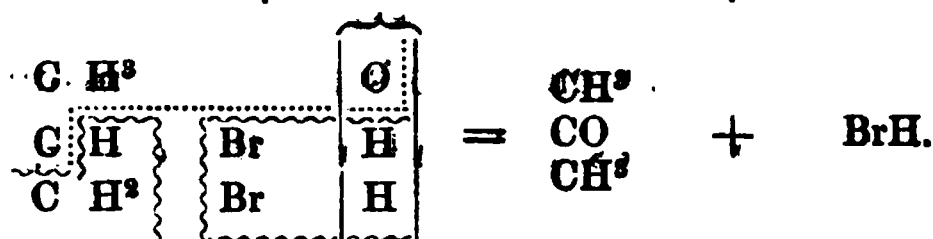


Seine Vorstellung ist also die, daß zwei Ammoniumwasserstoffe des salpetrigsauren Propylamins, das er als Nitrylpropylammonium betrachtet, mit einem Sauerstoffatom des Nitryls zu Wasser sich verbinden, die beiden Stickstoffatome als ein Stickstoffmolecul entweichen, das zweite Sauerstoffatom aber, anstatt sich an Stelle des Stickstoffs zwischen Propyl und dem letzten Ammoniumwasserstoffatom einzuschieben, wo eine Kohlenstoffaffinitätseinheit frei geworden ist, diesem allein den Platz läßt und an das mittlere Kohlenstoffatom tritt, ein Wasserstoffatom davon lostrennend und an sich bindend.

Hier findet wohl eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms statt, aber nicht eine solche von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen, sondern nur ein Zwischenschieben des Sauerstoffatoms zwischen das Kohlenstoff- und Wasserstoffatom, ein Vorgang, der in analoger Weise sehr häufig eintritt. Ich erinnere nur an die Oxydation der Aldehyde zu Säuren.

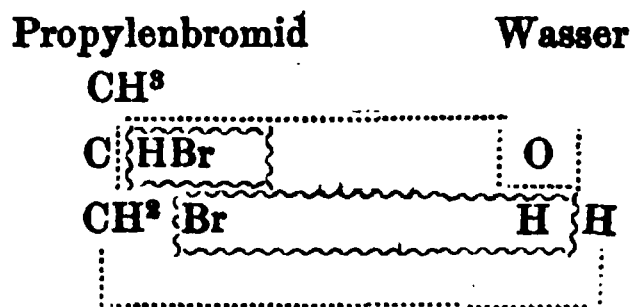
In derselben Abhandlung aber giebt Linnemann einen anderen Fall von Wasserstoffverschiebung an, wo dieselbe nach seiner Ansicht wirklich so stattfinden soll, daß ein Wasserstoffatom innerhalb einer Verbindung von einem Kohlenstoffatom zum andern wandert.

Dieser Fall tritt nach ihm ein bei der Umwandlung des Propylenbromids durch Wasser bei 170 bis 180° C. in Bromwasserstoff und Aceton, welchen Vorgang Linnemann (a. a. O. S. 59) durch die folgende Gleichung darstellt :



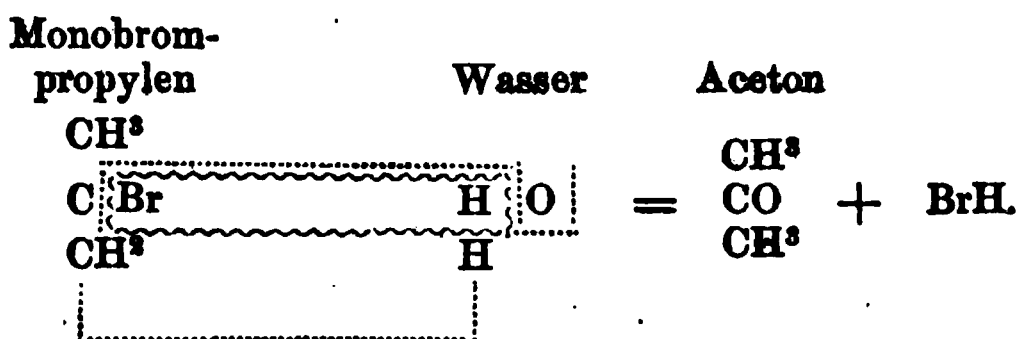
Linnemann denkt sich also den Vorgang so, daß die zwei Wasserstoffatome des Wassers mit den zwei Bromatomen des Bromids zu Bromwasserstoff zusammentreten, daß dann das Sauerstoffatom des Wassers an das mittlere Kohlenstoffatom tritt, das da noch gebundene Wasserstoffatom verdrängend und an das ungesättigte äußere Kohlenstoffatom schiebend.

Die Umsetzung läßt sich aber auch ohne die Annahme einer solchen Verschiebung des Wasserstoffs erklären, wenn man annimmt, was durchaus rationell ist, daß gleichzeitig die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff und des Broms zum Wasserstoff in Thätigkeit tritt, daß also das Sauerstoffatom, mit dem mittleren Kohlenstoffatom sich verbindend, die damit verbunden gewesenen zwei einwerthigen Atome Brom und Wasserstoff verdrängt und sich mit einander zu verbinden nöthigt, während von den zwei Wasserstoffatomen des Wassers das eine das zweite Bromatom bindet, das andere an die Stelle desselben tritt. Der Vorgang würde dann durch folgendes Schema darstellbar sein :



Daß derselbe so stattfindet, geht noch deutlicher aus der Umsetzung des Monobrompropylens durch Wasser bei 180 bis

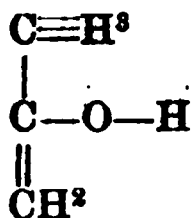
200° C. hervor, welches dabei ebenfalls Aceton und Bromwasserstoff liefert. Er ist vollkommen derselbe, wie in dem vorigen Falle, nur dafs, weil das mittlere Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff, sondern nur ein Bromatom bindet, das sich damit verbindende Wasserstoffatom aus dem Wasser stammen mufs, das zweite Wasserstoffatom des Wassers aber den leeren Platz an dem einen äufseren Kohlenstoffatom einnimmt. Die Analogie des Folgenden mit dem vorstehenden Schema ist leicht ersichtlich :



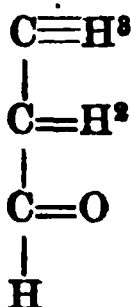
Weshalb bei dieser Reaction eigentlich Propylaldehyd entstehen sollte, wie Linnemann meint, ist mir nicht verständlich. Der Körper von der Formel



der nach ihm sich bilden sollte, ist kein Propylaldehyd, sondern ein Isomeres des Allylalkohols. Die Formel könnte nur sein



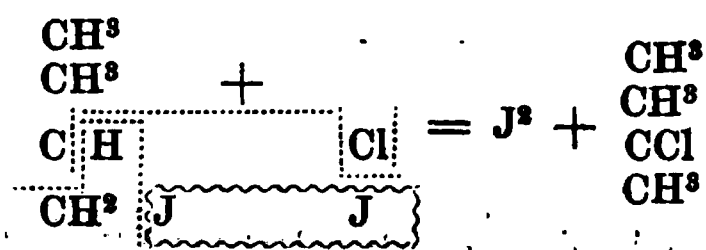
während der Propylaldehyd gemäßs der Formel



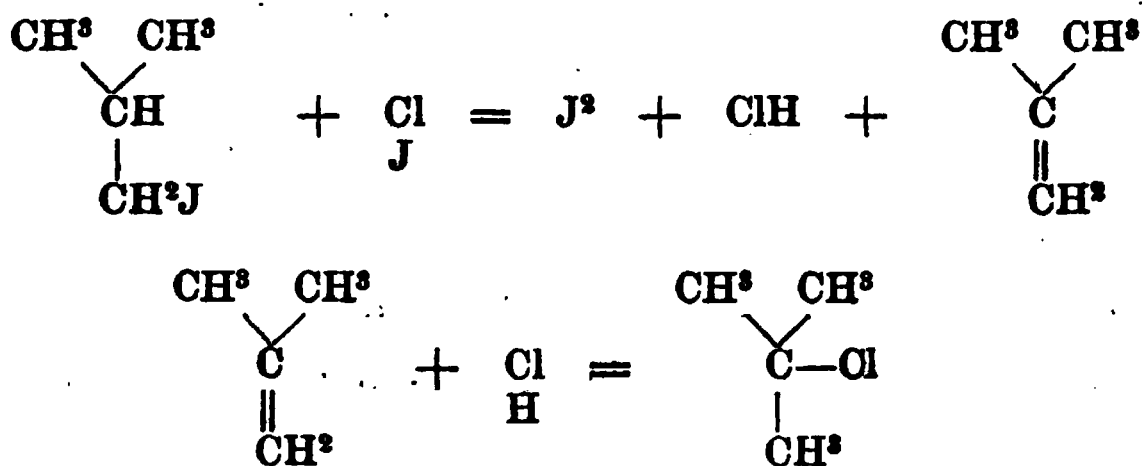
zusammengesetzt ist. Diese Behauptung beruht also wohl auf einem Irrthum.

Aus der obigen Deduction folgt, dafs die erwähnten, von Linnemann beschriebenen Umsetzungen keineswegs den Schlufs rechtfertigen, dafs bei chemischen Reactionen eine Verschiebung von Wasserstoff innerhalb des Moleculs von einem Kohlenstoffatom zum anderen stattfinden könne.

In neuester Zeit hat Linnemann*) noch auf einen Fall von Verschiebung des Wasserstoffs am Kohlenstoffskelett aufmerksam gemacht, der unanfechtbar erscheint. Wirkt nämlich Einfach-Chlorjod auf Isobutyljodür, so entsteht neben Jod die Chlorverbindung des tertiären Butyls. Linnemann giebt folgende den Vorgang illustrirende Gleichung :



Es mufs zugegeben werden, dafs in diesem Falle in der That ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom fortgeschafft und zu einem anderen hingeführt wird. Dennoch halte ich die Annahme für unstatthaft, dafs der Procefs so verläuft, wie die Gleichung ihn darstellt, meine vielmehr, dafs er in zwei Phasen geschieht, so zwar, dafs sich zuerst neben Jod Butylen und Salzsäure bildet, welche beiden letzteren Körper sich dann im Moment ihrer Entstehung zu der Chlorverbindung des tertiären Butyls vereinigen. Der Vorgang würde also durch die folgenden zwei Gleichungen darstellbar sein :



) Diese Annalen 162, 19.

Aehnlich wie in diesem wird die sogenannte Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffskelett sich in allen Fällen erklären lassen. Im eigentlichen Sinne des Wortes existirt sie also nicht oder ist sie wenigstens nicht nachgewiesen worden. Ich habe die Ueberzeugung, dafs, wo ein Wasserstoffatom von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen desselben Moleculs verschoben zu werden scheint, stets dieser Wasserstoff zuerst eine andere Verbindung eingegangen sein mufs, welche ihn an letzteres Kohlenstoffatom absetzt.

Halle, den 15. Juni 1872.

62) Ueber Magnesiumoxychlorid;

von *Otto Krause*, Apotheker.

Bekanntlich gesteht eine Mischung von stark geglühtem Magnesiumoxyd mit einer Lösung von Chlormagnesium in Wasser zu einer harten Masse. Schon *Sorel* *) hat den festen Körper, der sich hierbei bildet, für ein Magnesiumoxychlorid erklärt, ohne aber es näher zu untersuchen.

Diese Untersuchung hat *Bender* **) ausgeführt, indessen in einer Weise, auf welche es ihm nicht gelingen konnte, die Zusammensetzung dieses Oxychlorids festzustellen. Er hat nämlich stark gebrannte Magnesia mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium zu einem dicken Teige angerührt und diese Mischung sechs Monate lang an der Luft liegen lassen. In dieser Masse konnte nur dadurch eine Veränderung in der Zusammensetzung eintreten, dafs der Wassergehalt sich

*) *Compt. rend.* 65, 102.

**) *Diese Annalen* 159, 341.

änderte und Kohlensäure absorbiert wurde. Bender analysirte zwei Proben ein und derselben, in der oben angegebenen Weise erhaltenen Masse und fand dieselbe wesentlich verschieden zusammengesetzt. Besonders differirte der Kohlensäuregehalt.

Die von Bender gefundenen Zahlen sind folgende :

	I.	II.
Chlormagnesium	14,06	12,75
Magnesia	34,24	35,50
Kohlensäure	7,81	10,33
Wasser	43,89	41,42
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Bender macht nun die Annahme, daß die Kohlensäure als wasserfreie kohlensaure Magnesia in der Masse enthalten sei, berechnet danach die Menge Magnesia, welche der chemischen Verbindung nicht angehöre, bringt diese in Abzug und findet dann für die eigentliche chemische Verbindung die Formel $\text{MgCl}^2 + 5 \text{MgO} + 17 \text{H}^2\text{O}$. Jene Rechnung führt nämlich zu folgenden Resultaten :

	I.	II.	Berechnet
Chlormagnesium	16,52	15,88	15,80
Magnesia	31,89	32,52	33,27
Wasser	51,59	51,60	50,93
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man sieht, die Zahlen stimmen, abgesehen vom Wassergehalt, nicht sehr gut überein. Bender glaubt freilich keine genauere Uebereinstimmung erwarten zu dürfen. Vor allen Dingen dürfte aber die Annahme Bender's, daß bei der Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf Magnesiahydrat neutrale kohlensaure Magnesia entsteht, nicht zu machen sein; denn bekanntlich bildet sich diese Verbindung nur dann, wenn bei Abscheidung des kohlensauren Salzes Kohlensäure im Ueberschuß vorhanden ist. Man darf daher sicher erwarten, daß in dem vorliegenden Falle nicht neutrale, sondern basisch-

kohlensaure Magnesia entsteht. Außerdem aber dürfte sehr fraglich sein, ob nicht, da die Verbindung von Chlormagnesium mit Magnesia und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam gebildet wird, ehe dieß geschehen, kohlensaure Magnesia entstanden sei; dann würde der Beweis fehlen, daß die gesammte Chlormagnesiummenge wirklich sich in chemischer Verbindung befände. Die feste Masse könnte ein Gemisch von kohlensaurer Magnesia mit einer Verbindung von Chlormagnesium mit Magnesia sein, welche mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium durchtränkt wäre.

Um nun die Frage zu entscheiden, welche Zusammensetzung eigentlich jene Verbindung besitzt, habe ich einen anderen Weg eingeschlagen.

Ich war der Meinung, daß, wenn man frisch gebrannte Magnesia mit einem starken Ueberschuß von concentrirter Chlormagnesiumlösung mischt, und zwar so, daß die Kohlensäure der Luft vollkommen abgesperrt wird, die Verbindung sich auch bilden müsse, aber in Form eines in jener Flüssigkeit vertheilten Pulvers; und diese Ansicht hat sich in der That bestätigt. Freilich ist die Menge der anzuwendenden Chlormagnesiumlösung sehr groß und es ist nothwendig, die Mischung sehr häufig umzuschütteln, weil sich sonst ein Bodensatz bildet, welcher vollkommen zu einer dichten Masse erhärtet. Dieß ist allerdings sehr unbequem, weil sich die Bildung der Doppelverbindung sehr langsam vollendet. Glücklicherweise giebt es ein Mittel, dieselbe zu beschleunigen. Ich hatte nämlich bemerkt, daß die amorphe gebrannte Magnesia in Chlormagnesiumlösung vertheilt in mikroskopische Nadeln übergeht, welche offenbar die gewünschte Verbindung sind und daß die Bildung dieser Krystalle sehr beschleunigt wird durch Erwärmen im Wasserbade.

Zur Darstellung bediente man sich deshalb folgender Methode :

30 Grm. frisch geglühte Magnesia wird in 1500 Grm. Chlormagnesiumlösung gebracht und mit diesem Gemisch ein Kolben fast angefüllt, der gut verkorkt wird. Man erwärmt denselben nun im Wasserbade und schüttelt öfters um. Hat man den Versuch Morgens eingeleitet, so ist die Bildung der Verbindung bis gegen Abend so weit fortgeschritten, daß wenn man dann den Kolben erkalten läßt, über Nacht nicht so viel des Oxychlorids neu entsteht, um eine dichte Masse am Boden des Glases zu bilden. Man setzt nun die Operation so lange fort, bis unter dem Mikroskop nur nadelförmige Krystalle beobachtet werden können, dann sammelt man den Niederschlag auf einem Filtrum und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat durch salpetersaures Silber nur noch opalisirend wird. Der nun schwach geprefste Niederschlag wird über Natronhydrat getrocknet.

Die so zweimal dargestellte Verbindung wurde der Analyse unterworfen. Die erste Probe wurde vor der Analyse bei 110° C. getrocknet, die andere dagegen wurde lufttrocken abgewogen.

Verbindung I.

	I.	II.
Magnesia	58,74	58,81
Chlor	9,62	9,67.

Es ist dies ein Atomverhältniß wie $5\frac{1}{2} : 1$.

Rechnet man nun das gefundene Chlor in Chlormagnesium um, so findet man folgendes Resultat :

	I.	II.	Atomverhältniß
Chlormagnesium	12,87	12,93	1
Magnesia	53,32	53,38	10
Wasser	33,81	33,69	14
	100,00	100,00.	

Auf diese gefundenen Zahlen gestützt, kann man die Formel aufstellen :



Berechnet man die Zusammensetzung nach dieser Formel, so ergibt sich nur eine sehr geringe Differenz :

Chlormagnesium	12,72
Magnesia	53,55
Wasser	33,73
	<hr/> 100,00.

Verbindung II.

Zur Analyse der zweiten Verbindung wurde ein Präparat verwendet, das nur über Natronhydrat getrocknet war. Diefs ergab :

Magnesia	53,20
Chlor	8,22

Es entspricht dies ebenfalls dem Verhältniss wie $5\frac{1}{2} : 1$ und ist umgerechnet gleich :

Chlormagnesium	10,99
Magnesia	48,58
Wasser	40,43
	<hr/> 100,00.

Es ist dies ein Verhältniss wie 1 : 10 : 18.

Die über Aetznatron getrocknete Substanz enthält also 4 Mol. Wasser mehr, als die bei 110° getrocknete.

Die Rechnung verlangt :

Chlormagnesium	11,60
Magnesia	48,84
Wasser	39,56
	<hr/> 100,00.

Bei Annahme von 19 Mol. Wasser würde allerdings die Rechnung etwas genauer mit dem Resultate der Analyse stimmen, allein letztere hätte zu wenig Wasser ergeben, während die unvollkommene Trocknungsmethode es höchst wahrscheinlich macht, daß etwas hygroskopisches Wasser zurückgeblieben war. Es wurde nämlich etwas der sehr lange Zeit über Aetznatron gelegenen Substanz mit Bleioxyd geglüht und 38,21 pC. H^2O gefunden.

Dafs Bender nicht zu denselben Resultaten gekommen ist, wie ich, hat darin seinen Grund, dafs er sein Präparat nicht vor Einwirkung der Kohlensäure geschützt hat. Im feuchten Zustande wurde mein Präparat mit Kohlensäure behandelt, vollständig zersetzt, die Krystalle verschwanden und traten auch nicht wieder auf; dagegen in vollkommen trockenem Zustande hatte Kohlensäure durchaus keine Einwirkung, die Krystalle blieben ganz dieselben, auch war durch Behandeln mit Salzsäure kein Aufbrausen zu bemerken.

Es ist also keinem Zweifel unterworfen, dafs bei Bender's Versuch durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf die Mischung von Magnesia und Chlormagnesium bei Gegenwart von Wasser, kohlensaure Magnesia entstehen mufs, und dafs ihre Bildung nicht eingeschränkt werden konnte durch die Entstehung des basischen Chlormagnesiums.

Das Verhältnifs des Chlors zum Magnesium in dem Bender'schen Präparat war rein abhängig von dem Verhältnifs der angewendeten Bestandtheile, des Chlormagnesiums und der Magnesia. Er hat ja den Ueberschufs der gelösten Substanz nicht durch Waschen entfernt; er hat also vorweg angenommen, dafs die entstehende Verbindung weniger Chlor enthalte, als er im Chlormagnesium im Verhältnifs zur Magnesia zugemischt hat. Der Ueberschufs der beigemischten Magnesia ist nach seiner Hypothese allein durch Kohlensäure angreifbar. Da diefs nun nicht richtig ist, da vielmehr nicht nur, ehe das basische Chlormagnesium sich bilden konnte, kohlensaure Magnesia entstanden sein müfste, sondern auch die gebildete Verbindung durch Kohlensäure zersetzt wird, so lange sie feucht ist; so ist auch sein Schlufs falsch, die von ihm analysirte Substanz sei nach Abzug der kohlensauren Magnesia als chemische Verbindung anzusehen. Dazu kommt der Umstand, dafs eine hydraulische Substanz durch Wasser zersetzt werden solle; Bender hat selbst nachgewiesen, dafs seinem Prä-

parat schon durch kaltes Wasser Chlormagnesium entzogen werden könne.

Es folgt also, daß die hydraulische Masse, die entsteht, wenn gebrannte Magnesia mit Chlormagnesiumlösung angeteigt wird, nach längerer Einwirkung der Bestandtheile auf einander, wenn dabei der Luft Zutritt gestattet wird, aus einem Gemisch von basisch-kohlensaurer Magnesia mit dem aus $\text{MgCl}^2 + 10\text{MgO} + 18\text{H}^2\text{O}$ zusammengesetzten basischen Chlormagnesium besteht, welche durch die nadelförmigen Krystalle der letzteren Verbindung zu einer porösen, aber dichten Masse verwachsen ist, und welche, so lange sie nicht mit Wasser ausgelaugt wird, noch mit einer Lösung von Chlormagnesium durchzogen ist.

Halle, den 6. August 1872.

63) Ueber Didenlactamidsäure und Nitrosodidenlactamidsäure;

von *W. Heintz*.

In Bd. **160**, 35 dieser Annalen habe ich eine kurze Notiz über Diäthylidenlactamidsäure veröffentlicht, welche Substanz ich unter den Producten der Einwirkung der Blausäure auf ein Gemisch von Aldehydammoniak und concentrirter Salzsäure aufgefunden habe.

Die unbequeme Länge des Namens Diäthylidenlactamidsäure, der doch nothwendig schien, um diese Substanz von der Diäthylenlactamidsäure (diese Annalen **156**, 36) zu unterscheiden, veranlaßt mich, die in der Ueberschrift gegebene Abkürzung vorzuschlagen. Die dieser Säure isomere Diäthylenlactamidsäure kann dann Dilenlactamidsäure heißen.

In jener Notiz habe ich berichtet, daß die mir zu Gebote stehende Didenlactamidsäure sich gebildet hatte, als zur Darstellung von Alanin aus Versehen das Aldehydammoniak vor Zusatz der Blausäure mit Salzsäure versetzt worden war, und daß ich diesem Umstande es zunächst zuschreiben zu dürfen meinte, daß neben Alanin Didenlactamidsäure entstanden war.

Inzwischen habe ich diese Vermuthung durch den Versuch zu bestätigen versucht. Es ist mir aber nicht gelungen, unter den Producten der Einwirkung jener drei Substanzen auf einander, wenn sie in der angegebenen Reihenfolge gemischt werden, Didenlactamidsäure aufzufinden, obgleich ich unterdessen eine noch sicherere Methode, diese Säure von dem Alanin zu trennen, aufgefunden hatte, als die in der oben citirten Notiz beschriebene.

Ich habe daher eine lange Reihe in mannigfaltigster Weise angestellter Versuche ausgeführt, um die Entstehung derselben bei jenem Alanindarstellungsversuche zu erklären und damit eine Methode zur Darstellung dieses Körpers zu finden. Aber alle Versuche waren vergeblich.

Der Umstand, daß der bezeichnete Versuch der Alanindarstellung nicht unter meinen Augen, sondern in einer auswärtigen Fabrik ausgeführt worden war, erschwerte diese Untersuchung bedeutend, weil die Einzelheiten der Manipulationen bei demselben, durch deren Kenntniss mancher der weiterhin beschriebenen Versuche unnöthig gemacht sein würde, mir unbekannt waren.

Der Weg zur Auffindung der Didenlactamidsäure, welchen ich bei diesen Versuchen einschlug, war im Allgemeinen der, welcher in der oben citirten Notiz (S. 36) angegeben ist. Nur schied ich der Bequemlichkeit halber das Chlor nicht mit Blei, sondern mit Silberoxyd aus. War die Möglichkeit der Anwesenheit der Milchsäure vorhanden, so mußte diese durch Aether, der mit wenig Alkohol gemischt war, entfernt wer-

den. Befand sich Chlorpropionsäure in der Mischung, so mußte sie vor Abscheidung des Chlors durch anhaltendes Kochen mit Barythydrat in Milchsäure und Salzsäure verwandelt werden.

Ferner habe ich das Alanin aus der concentrirten wässrigen Lösung so oft durch Alkohol gefällt, bis es vollkommen neutral reagirte.

Sämmtliche sauer reagirende Flüssigkeiten wurden dann meist nicht mit Kupferoxyd, sondern da ich gefunden hatte, daß das Zinksalz der Didenlactamidsäure wie das der Diglycolamidsäure sehr schwer löslich ist, mit basisch-kohlensaurem Zink im Wasserbade mehrfach eingedunstet. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit auf ein kleines Volum gebracht, und wenn nochmals eine Abscheidung stattgefunden hatte, der Niederschlag ebenfalls abfiltrirt und ausgewaschen. Beide Filtra mit den Niederschlägen wurden dann in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelzink getrennte Flüssigkeit wurde verdunstet und mit Kupferoxyd gekocht. In der Regel enthielt dieselbe nur sehr wenig organische Substanz. Allerdings färbte sich dieselbe fast in allen Fällen beim Kochen mit Kupferoxyd blau, allein meist waren darin noch Spuren von Alaninkupfer, und wenn nicht, so konnte doch in keinem Falle didenlactamidsaures Kupfer daraus abgeschieden werden.

Nach dieser Methode konnte ich in dem Product der Einwirkung von Blausäure auf ein Gemisch von Aldehydammoniak und Salzsäure, welches zur Verdampfung der Salzsäure bis zum dicken Syrup abgedampft worden war, Didenlactamidsäure nicht entdecken und eben so wenig in einem Gemisch von Alanin, starker Salzsäure, reinem Aldehyd und concentrirter Blausäure, welches nach längerer Einwirkung in der Kälte im Wasserbade abgedampft worden war, obschon sich dabei Salmiak in reichlicher Menge gebildet hatte.

Bei der Darstellung des Alanins, wobei der Chlorgehalt der Flüssigkeit durch Bleioxydhydrat abgeschieden wurde, hatte ich bemerkt, daß die Ammoniakentwicklung anfänglich sehr stark war, dann aber außerordentlich schwach sich äußerst lange fortsetzte, besonders wenn die Masse im Wasserbade bis zum Brei abgedampft wurde. Ich glaubte schließen zu dürfen, daß das Bleioxydhydrat aus zwei Moleculen Alanin langsam und allmählig Ammoniak und Didenlactamidsäure erzeuge. Ich habe daher Wochen lang Alanin mit Ueberschuß von Bleioxydhydrat, stets das Gemisch feucht erhaltend, erhitzt. Es gelang mir indessen nicht, auch nur Spuren von Didenlactamidsäure aus der Mischung abzuscheiden.

Auch Erhitzen mit Barythydrat führte nicht zum Ziele. Beim Einkochen einer Lösung von Alanin und dem sechsfachen Gewicht Barythydrat entwickelt sich kein Ammoniak. Wird die Masse trocken und wesentlich über 100° C. erhitzt, so findet geringe Ammoniakentwicklung statt, die bei 180° C. sehr stark wird. Gleichzeitig entweicht Wasserstoff. Die Masse läßt beim Lösen in Wasser so viel kohlensauren Baryt zurück, daß seine Bildung nicht auf Absorption von Kohlensäure aus der Luft, welche bei dem Versuche möglichst vermieden worden war, zurückgeführt werden kann. In dem löslichen Barytsalz war noch Alanin, daneben aber nicht Didenlactamidsäure, wohl aber eine flüchtige Säure aufzufinden. Schon *Strecker**) hat auf Bildung einer flüchtigen Säure bei Einwirkung starker Basen auf Alanin aufmerksam gemacht, welche ihm ihren Reactionen zufolge Essigsäure zu sein schien. Auch ich fand, daß die erhaltene Säure die Reactionen der Essigsäure darbot. Ich habe aber auch den Silbergehalt des Silbersalzes dieser Säure bestimmt und ihn gleich dem des essigsauren Silbers gefunden.

*) Diese Annalen 75, 41.

0,2219 Grm. desselben hinterließen 0,1434 Silber, entsprechend 64,62 pC. Essigsaures Silber enthält 64,67 pC. Silber.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das Alanin unter dem Einfluß des Barythydrats und überhaupt starker Basen bei hoher Temperatur kohlen sauren Baryt und Alkohol liefert, der dann sofort unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure übergeht.

Auch der Gedanke, es möchte beim Eindampfen von Alaninlösung mit starker Salzsäure und etwa Ueberhitzung des Rückstandes Salmiak und Didenlactamidsäure entstehen, bewahrheitete sich nicht. Es war beim Erhitzen der Masse mit Barythydratlösung keine Entwicklung von Ammoniak zu bemerken und deshalb auch keine Didenlactamidsäure darin aufzufinden.

Bekanntlich bildet sich bei Einwirkung von Aldehyd auf Blausäure bei Gegenwart von Salzsäure auch Milchsäure. Ich vermuthete also, es könne bei jener Alanindarstellung neben Alanin Milchsäure entstanden sein und diese Milchsäure habe auf Alanin bei höherer Temperatur so eingewirkt, daß Wasser und Didenlactamidsäure entstanden wäre. Allein das anhaltend bis 150° C. erhitze Gemisch enthält die Milchsäure und das Alanin unverändert. Didenlactamidsäure ist darin nicht aufzufinden.

Ganz gleich verhält sich ein Gemisch von Alanin, Milchsäure und Salzsäure, welches in gleicher Weise behandelt worden ist.

Auch wenn Alanin und Chlorpropionsäure in concentrirter wässeriger Lösung wiederholentlich im Wasserbade zur Trockne gebracht werden, entsteht Didenlactamidsäure nicht.

Auch habe ich Alanin in einer kleinen Menge rauchender Salzsäure gelöst, Aethylidenchlorpropionsäure hinzugemischt und die in ein starkes Glasrohr eingeschmolzene Mischung circa 12 Stunden auf 120 bis 130° C. erhitzt. Die Mischung war eine blafs bräunlich gefärbte dickflüssige Flüssigkeit,

welche, da ein Versuch gelehrt hatte, daß die Verbindung der Didenlactamidsäure mit Salzsäure nicht wesentlich gefärbt wird, wenn sie bis 150° C. an der Luft erhitzt wird, noch circa 12 Stunden einer Temperatur von 140 bis 150° C. ausgesetzt wurde. Auch in diesem Falle gelang es mir nicht, in der Masse Didenlactamidsäure aufzufinden.

Schließlich wurde noch versucht, trockenes Alanin mit reiner Aethyliden-Chlorpropionsäure zu erhitzen, in der Hoffnung, hierdurch endlich zur Synthese der Didenlactamidsäure zu gelangen. Da beide Körper nicht leicht flüchtig sind, so geschah die Erhitzung in einem offenen, nur mit einem Kork lose verstopften Glasrohr, im Paraffinbade. Letzteres wurde bis 160° C. erhitzt. Das Alanin löst sich in der Wärme in der Chlorpropionsäure auf. Die Mischung bräunt sich dann, Blasen werfend, und an den Wänden des Glasrohrs verdichtete sich eine farblose Flüssigkeit, offenbar Chlorpropionsäure. Nach 12 stündigem Erhitzen gab eine Probe der in Wasser gelösten Masse mit salpetersaurem Silber einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Dessenungeachtet ist es mir nicht gelungen, in derselben auch nur eine Spur Didenlactamidsäure aufzufinden. Die Masse enthielt noch etwas Alanin unzersetzt, ein anderer Theil war aber zersetzt. Die Menge der angewandten Materialien war aber zu gering, um die Natur der gebildeten Zersetzungsproducte festzustellen. Ich habe nur Ammoniakbildung, so wie die Entstehung einer anderen flüchtigen Base constatirt, welche eine in Aether-Alkohol leicht lösliche Verbindung mit Salzsäure und ein undeutlich krystallisirendes, schwer lösliches Platindoppelsalz bildet.

Unter diesen Umständen, deshalb, meine ich, weil es mir in keinem Falle gelingen wollte, unter Bedingungen, welche Veranlassung zur Bildung von Didenlactamidsäure geben konnten, diese Säure zu erzeugen, war es natürlich, daß Zweifel in mir aufstiegen, ob die Deutung der Constitution

dieser Säure, welche mir Veranlassung gab, ihr den Namen Didenlactamidsäure zu geben, die richtige sei. Es schien mir daher nützlich, das Verhalten derselben gegen andere Körper mit dem der Diglycolamidsäure zu vergleichen, um durch Analogie eine weitere Stütze für dieselbe zu finden, und deshalb habe ich einige Salze derselben dargestellt und untersucht, namentlich aber ihr Verhalten zur salpetrigen Säure studirt. Die Resultate der angestellten Versuche dürften genügen, um die Richtigkeit meiner Ansicht von der Constitution dieser Substanz darzuthun.

A. Verbindungen mit Basen.

1) *Saures didenlactamidsaures Ammoniak.*

Wird Didenlactamidsäure mit Ammoniak übersättigt und das überschüssig zugesetzte Ammoniak im Wasserbade verdunstet, so bleibt ein farbloser Syrup, der beim Erkalten nadelförmige Krystalle absetzt, welche sich auch schon bilden, wenn der syrupartige Rückstand längere Zeit der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt bleibt. Dabei wird die Lösung deutlich sauer.

Der Leichtlöslichkeit des Ammoniaksalzes in Wasser willen ist die Trennung desselben von der Mutterlauge mit bedeutendem Verlust verbunden. Ich habe es daher in kochendem, wenig verdünntem Alkokol gelöst und aus der kochend filtrirten Lösung durch Erkalten krystallisiren lassen. Die so gebildeten Krystalle lassen sich leicht mit Alkohol abspülen. Aus der erwärmten und bis fast zur Trübung mit Aether versetzten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten noch mehr Krystalle ab.

Die Analysen dieses Salzes haben zu folgenden Zahlen geführt.

- I. 0,2433 Grm. dienten zur Ammoniakbestimmung und lieferten 0,1388 Platin.
 II. 0,2422 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1696 Wasser.
 III. 0,3264 Grm. gaben 0,4830 Kohlensäure.
 IV. 0,3146 Grm. gaben 0,4678 Kohlensäure und 0,2254 Wasser.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet	
	II.	III.	IV.		
Kohlenstoff	—	40,36	40,55	40,45	6 C
Wasserstoff	7,78	—	7,96	7,86	14 H
Stickstoff	—	—	—	15,73	2 N
Sauerstoff	—	—	—	35,96	4 O
				100,00.	

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also durch die Formel $C^6H^{10}(NH^4)NO^4$ ausdrückbar, welche 9,55 pC. Ammoniak verlangt, während 9,83 pC. gefunden sind. Es ist das wasserfreie saure Ammoniaksalz.

Das saure didenlactamidsaure Ammoniak besteht, aus Alkohol krystallisirt, aus kleinen rechtwinkligen Täfelchen. Sind die Krystalle aus Aether enthaltendem Alkohol ausgeschieden, so zeigen sie oft Nadelform. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol schwer, in reinem Aether nicht löslich.

Wird das Salz erhitzt, so entwickelt es vor dem Schmelzen weisse Dämpfe. Bei beginnender Verflüssigung wirft es Blasen, und bevor es ganz geschmolzen ist hat es sich schon gefärbt. Das Product der Destillation ist neben Ammoniak eine dickflüssige, in Wasser zum Theil lösliche Flüssigkeit. Im Rückstande bleibt eine verhältnißmäfsig geringe Menge Kohle.

2) Didenlactamidsaurer Baryt.

Dieses Salz habe ich nicht in Krystallen darzustellen vermocht. Wird Didenlactamidsäure mit Barythydrat übersättigt und die Lösung mittelst Kohlensäure von dem überschüssigen

Baryt befreit, so trocknet die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit gänzlich unkrystallinisch ein. Lange bleibt die Masse syrupartig, endlich aber wird sie rissig, trübe und läßt sich dann pulvern. Wird sie wieder in Wasser gelöst, so bleibt nun eine kleine Menge kohlensauren Baryts zurück.

Auch aus wässerigem Alkohol habe ich Krystalle von dieser Verbindung nicht erhalten können. Sie wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Form eines Syrups gefällt, der allmählig erhärtet und trübe wird. Auch wenn zur Bildung eines etwa existirenden sauren Salzes Essigsäure zu der Lösung hinzugefügt wird, entstehen weder beim Verdunsten derselben noch auf Zusatz von Alkohol Krystalle. Das Salz setzt sich vielmehr in Form einer dickflüssigen Flüssigkeit ab.

3) *Didenlactamidsaures Zink.*

Wird die freie Säure mit basisch-kohlensaurem Zink und sehr vielem Wasser gekocht, die Lösung von dem Ueberschuß des kohlensauren Salzes kochendheiß abfiltrirt und im Wasserbade verdunstet, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit bald mit einer krystallinischen Kruste und am Boden des Gefäßes setzt sich ein weißes Pulver ab. Die ausgeschiedene Verbindung ist das neutrale Zinksalz der Didenlactamidsäure, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, und aus farblosen, mikroskopischen, quadratischen Täfelchen besteht, die in Salzsäure leicht löslich sind.

Dieses Salz ist wasserfrei und besteht aus $C^6H^9ZnNO^4$, wie die folgenden Analysen beweisen :

- I. 0,3575 Grm. der bei 100 bis 110° C. getrockneten Substanz hinterließen vorsichtig geglüht 0,1285 Zinkoxyd.
- II. 0,3011 Grm. gaben 0,3547 Kohlensäure, 0,109 Wasser und 0,1082 Zinkoxyd.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	—	32,13	32,14	6 C
Wasserstoff	—	4,02	4,02	9 H
Zink	28,85	28,84	29,02	1 Zn
Stickstoff	—	—	6,25	1 N
Sauerstoff	—	—	28,57	4 O
			100,00.	

4) *Didenlactamidsaures Cadmium.*

Wird kohlen-saures Cadmium in kleiner Menge in eine kochende concentrirte Auflösung von Didenlactamidsäure gebracht, so löst es sich darin unter Brausen vollkommen auf. Fügt man dann mehr jenes Salzes hinzu, so tritt noch fernerhin Brausen ein, aber schliesslich bleibt, obgleich die Flüssigkeit noch sehr merklich sauer reagirt, ein weisses Pulver ungelöst, welches Kohlensäure aber auch die organische Säure enthält. Anders verhält es sich, wenn man eine sehr verdünnte Lösung der Säure mit überschüssigem kohlen-saurem Cadmiumoxyd kocht. Dann wird die Flüssigkeit neutral und das schwer lösliche weisse Pulver besteht nur aus kohlen-saurem Cadmiumoxyd. Man sollte hiernach meinen, das didenlactamidsaure Cadmium müsse schwer löslich sein. Wird aber die Lösung desselben in vielem Wasser im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, so bilden sich keine Krystalle. Die Flüssigkeit trocknet zu einem Syrup ein, der erst nach und nach, indem er halbfest wird, die Durchsichtigkeit verliert. So lange die Masse noch durchsichtig ist, löst sie sich in einer geringen Menge kalten Wassers leicht auf, nach dem Undurchsichtigwerden aber nicht mehr. Erhitzt man die kalt bereitete concentrirte Lösung zum Kochen, so entsteht ein sehr bedeutender, aus mikroskopischen kurzen Nadelchen bestehender Niederschlag.

Hieraus ergibt sich also, daß das didenlactamidsaure Cadmium in kaltem Wasser zwar sehr leicht löslich ist, daß es aber durch Kochhitze oder auch bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum in ein wasserärmeres Salz übergeht, welches in heißem Wasser schwer löslich ist, in kaltem sich auch scheinbar wenig löst, aber davon doch mit der Zeit in reichlicher Menge aufgenommen wird, offenbar deshalb, weil es im Wasser allmählig in die wasserreichere Verbindung übergeht. Auf diesem Verhalten beruht es auch, daß eine concentrirte Lösung der Säure durch Kochen mit kohlensaurem Cadmium nicht gesättigt werden kann.

Um dieses Salz darzustellen, dampft man die durch Kochen einer verdünnten Lösung der Säure mit kohlensaurem Cadmium erhaltene neutrale klare Lösung im Wasserbade zur vollkommenen Trockne ein und zieht die noch heiße Masse mehrfach mit kochendem Wasser aus. Die ausgepresste, an der Luft getrocknete Masse ist das reine Cadmiumsalz, muß aber etwas mehr Wasser enthalten, als die durch Kochen der concentrirten, kalt bereiteten Lösung sich ausscheidenden nadelförmigen Krystalle.

Die Analyse der bei 150° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

- I. 0,3408 Grm. lieferten 0,1124 Wasser.
- II. 0,2502 Grm. lieferten 0,2468 Kohlensäure, 0,0815 Wasser und 0,1204 Cadmiumoxyd.
- III. 0,2082 Grm. lieferten 0,0972 Cadmiumoxyd.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	—	26,38	—	26,57	6 C
Wasserstoff	3,66	3,55	—	3,32	9 H
Cadmium	—	41,26	40,78	41,33	1 Cd
Stickstoff	—	—	—	5,17	1 N
Sauerstoff	—	—	—	23,61	4 O
				100,00.	

Bei III. war es nicht gelungen, die Verflüchtigung von Cadmium ganz zu vermeiden und auch bei II. war trotz langsamster Verbrennung und reichlichster Sauerstoffzufuhr etwas Cadmiumoxyd am Glasrohr sichtbar. Doch war der Beschlag ganz ausserordentlich gering, daher ohne merklichen Einfluss auf die Wägung.

Die Menge Wasser, welche dieses Salz bindet, ist durch folgende Versuche bestimmt worden.

Im 90 bis 100° C. warmem Luftbade, in welchem dasselbe einige Procente Wasser verlor, bis zur Constanz des Gewichts erhitzt, gab es bei bis 160° C. steigender Temperatur noch etwas mehr als ein Molecul ab.

0,3693 Grm. verloren dabei 0,0245 Wasser.

0,3460 Grm. verloren dabei 0,0269 Wasser.

Der Wassergehalt beträgt hiernach 6,64 und 7,77 pC. Die Rechnung verlangt 6,23 pC.

Das durch Kochen aus der Lösung sich ausscheidende Salz enthält hiernach noch ein Molecul Wasser, das allerdings schon bei 110°, wenn gleich erst in sehr langer Zeit, ausgetrieben werden kann.

5) *Didenlactamidsaures Blei.*

Bleioxydhydrat löst sich in einer Lösung der Didenlactamidsäure bis zur stark alkalischen Reaction der Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung wird durch Kohlensäure eine grosse Menge kohlensauren Blei's gefällt. Die Reaction bleibt aber immer noch, wenn auch nur schwach alkalisch. Ein Versuch, die Flüssigkeit, nachdem sie auf ein kleines Volum gebracht worden war, klar abzufiltriren, gelang nicht. Der Niederschlag war zum Theil körnig, enthielt also schon das ausgeschiedene Bleisalz der Didenlactamidsäure. Dieser Rückstand löste sich in verdünnter Essigsäure nur theilweise; aber die Meinung, das darin ungelöst bleibende Salz sei reines didenlactamidsaures Blei, ist unrichtig.

Ich fand darin 58,03 pC. Blei, während das reine Bleisalz nur 56,5 pC. dieses Metalls enthält.

In reinem Zustande erhält man das Bleisalz, wenn man entweder Bleioxydhydrat in Didenlactamidsäurelösung bis zur sehr schwach alkalischen Reaction auflöst und die Auflösung verdunsten läßt, oder wenn man die mit Bleioxyd übersättigte Lösung mit Kohlensäure fällen, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer macht. Dampft man diese Lösung ein und fügt man heißen Alkohol vorsichtig hinzu, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in weissen Krusten aus, die wohl krystallinisch sind, in denen aber selbst mittelst des Mikroskops deutliche Krystalle sich nicht entdecken lassen. Höchstens beobachtet man eckige Körner, die man für Aggregate sehr kleiner Krystalle halten muß.

Das aus heissem verdünntem Alkohol auskrystallisirte Salz reagirt schwach alkalisch, löst sich in kaltem Wasser nicht sofort wieder auf, wohl aber in kochendem Wasser. Bei 110° C. nimmt es fast gar nicht an Gewicht ab.

Die Analysen dieses Salzes führten zu folgenden Zahlen :

I. 0,2407 Grm. hinterliessen geglüht 0,1279 Blei und 0,0088 Bleioxyd.

II. 0,2846 Grm. lieferten 0,2010 Kohlensäure, 0,0614 Wasser, 0,1328 Blei und 0,0312 Bleioxyd.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	—	19,26	19,67	6 C
Wasserstoff	—	2,40	2,46	9 H
Blei	56,55	56,78	56,56	1 Pb
Stickstoff	—	—	3,83	1 N
Sauerstoff	—	—	17,48	4 O
			100,00.	

6) Didenlactamidsaures Silber,

Dieses Salz fällt in Form eines weissen Pulvers nieder, wenn ein lösliches didenlactamidsaures Salz mit einer Lösung

von salpetersaurem Silber gefällt wird. Der Niederschlag läßt sich gut auswaschen und bleibt, vor dem Lichte geschützt, fast farblos. Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach, etwa in ähnlicher Weise, wie das diglycolamidsaure Silber. Entsteht dasselbe in verdünnter warmer Lösung durch allmähliches Erkalten, so scheidet es sich theils in kleinen rhombischen Tafeln, theils in einzelnen oder büschelförmig vereinigten Nadeln aus, die zum Theil als rhombische Prismen erkannt werden können. Wasser enthält dieses Salz nicht. Es verliert bei 100° C. kaum an Gewicht.

Die Analyse ergab Folgendes :

- I. 0,3017 Grm. gaben 0,2083 Kohlensäure, 0,0652 Wasser und 0,1725 Silber.
- II. 0,2682 Grm. mit geglühtem, vorher mit Salzsäure ausgekochtem Sand gemischt und geglüht hinterließen 0,1542 Silber.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	18,83	—	19,20	6 C
Wasserstoff	2,41	—	2,40	9 H
Silber	57,18	57,50	57,60	2 Ag
Stickstoff	—	—	3,73	1 N
Sauerstoff	—	—	17,07	4 O
			100,00.	

Die Eigenschaft des Salzes, schwach zu verpuffen, erklärt die Differenzen in der Elementaranalyse zur Genüge.

B. Verbindungen mit Säuren.

1) Salzsäure Didenlactamidsäure.

Löst man Didenlactamidsäure in rauchender Salzsäure und läßt die Lösung im Vacuum verdunsten, so entsteht eine dicke syrupartige Masse, welche sich in einem Minimum vollkommen absoluten Alkohols klar löst und aus dieser Lösung durch absoluten Aether in Gestalt einer Flüssigkeit ausgefällt wird.

Die Verbindung ist so nicht krystallisirt zu erhalten. Verdunstet man aber jene Lösung im Wasserbade zur Trockne, löst dann den Rückstand in wenig Wasser und läßt über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich in der syrupartigen Masse allmählig kleine mikroskopische flache Nadeln, die als sehr spitze rhombische Tafeln erscheinen.

Wird dagegen jener Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und Aether hinzugefügt, so setzt sich eine Verbindung in kleinen Krystallen ab, die zwar in Alkohol und Wasser löslich ist, aber doch an der Luft nicht zerfließt. Deutliche Krystalle dieser Verbindung habe ich auf diesem Wege nicht erhalten können. Bringt man die reine Substanz in Wasser, so löst sie sich darin zwar auf, aber nicht ganz leicht und bei freiwilliger Verdunstung dieser Lösung setzen sich kleine farblose rhombische Prismen ab, deren scharfe Prismenkanten abgestumpft sind, und welche durch eine, wie es scheint, auf die stumpfe Prismenkante grade aufgesetzte schiefe Endfläche begrenzt sind.

Bei 110° verliert die Substanz kein Wasser. Zur Feststellung der Zusammensetzung derselben genügt eine Chlor- und eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

I. 0,2392 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,0931 Chlorsilber.

II. 0,2191 Grm. gaben 0,3207 Kohlensäure und 0,1309 Wasser.

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	39,92	40,17	12 C
Wasserstoff	6,64	6,41	23 H
Stickstoff	—	7,81	2 N
Sauerstoff	—	35,71	8 O
Chlor	9,66	9,90	1 Cl
		<hr/> 100,00.	

Diese Verbindung besteht also aus einem Molecul Salzsäure und zwei Moleculen Didenlactamidsäure. Die Existenz einer solchen Verbindung hat nichts Auffallendes; denn man

kennt schon durch Horsford's *) Untersuchungen eine Verbindung des Glycocolls mit Salzsäure von ganz analoger Zusammensetzung.

2) Salpetersaure Didenlactamidsäure.

In Salpetersäure löst sich Didenlactamidsäure sehr leicht auf und die Lösung, über Aetznatron verdunstet, hinterläßt einen farblosen dicken Syrup, der in absolutem Alkohol sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Aether gefällt wird. Deutliche Krystallbildung habe ich hierbei nicht beobachten können. Doch wenn die Verbindung in vollkommen wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung mit ebenfalls wasserfreiem Aether so weit versetzt wird, daß die warme Lösung sich schwach trübt, so scheiden sich halbkugelförmige Körner aus, die an den Rändern wie gefranzt erscheinen, wenn sie mittelst des Mikroskops betrachtet werden. Sie bestehen also aus äußerst feinen concentrisch gruppirten Nadeln. Einer analytischen Untersuchung habe ich diese Verbindung noch nicht unterworfen.

Nitrosodidenlactamidsäure.

Vergleicht man das Verhalten der Didenlactamidsäureverbindungen mit dem der gleichen Verbindungen der Diglycolamidsäure, so weit sie bekannt sind, so liegt das analoge Verhalten der beiden Säuren klar zu Tage. Kein Versuch schien mir jedoch schlagender, die analoge Constitution der beiden Säuren darthun zu können, als der, salpetrige Säure auf Didenlactamidsäure einwirken zu lassen, wenn es gelänge, eine Nitrosodidenlactamidsäure zu erzielen. Diefs ist in der That der Fall.

*) Diese Annalen 60, 17.

Didenlactamidsäure löst sich, wie schon erwähnt, in grofser Menge in concentrirter Salpetersäure auf. Fügt man dieser Lösung salpetrigsaure Kalkerde zu, während sie warm ist, so findet reichliche Gasentwicklung statt, was nicht eintritt, wenn man die Flüssigkeit stets kalt erhält. Ausserdem ist aber dazu nöthig, beim Eintragen der möglichst vom Wasser befreiten salpetrigsauren Kalkerde die Flüssigkeit in steter Bewegung zu erhalten, weil sonst die Erhitzung derselben an der Berührungsstelle mit dem festen Salz so grofs wird, dafs hier Stickstoff entwickelt und natürlich eine anderweite Zersetzung bedingt wird.

Man fügt so viel des salpetrigsauren Salzes hinzu, dafs die Flüssigkeit entschieden grün erscheint und diese Farbe längere Zeit behält. Die Lösung wird dann verdünnt, anhaltend gelinde erhitzt, mit Kalk gesättigt und im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet. Zieht man den Rückstand mit Alkohol aus, so löst derselbe sich fast ganz auf. Durch Aether aber wird aus der Alkohollösung ein flockiger Niederschlag, der zumeist aus nitrosodidenlactamidsaurem Kalk besteht, ausgeschieden, welches Salz durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung leicht rein erhalten werden kann.

Zur Darstellung der reinen Säure kann die Methode dienen, das Kalksalz durch Ammoniak und kohlen saures Ammoniak in das Ammoniaksalz, dieses durch Kochen mit Barythydrat in Barytsalz und diefs endlich durch genaues Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure in die freie Säure zu verwandeln. Kürzer ist der Weg, die Lösung des Kalksalzes mit der zur Zersetzung gerade erforderlichen Quantität Oxalsäure zu versetzen und die filtrirte Flüssigkeit zu verdunsten.

Man erhält die Säure in Form von farblosen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Leider stand mir nur

eine so geringe Menge derselben zu Gebote, daß ich auf Reinigung der Säure durch Umkrystallisiren und analytische Untersuchung derselben verzichten mußte.

Die Nitrosodidenlactamidsäure bildet, wenn ihre Lösung allmählig verdunstet, einen blafsgelben Syrup, der endlich zu einer festen Masse wird, welche, wenn nicht ganz eingetrocknet, aus durcheinander gewirrten mikroskopischen flachen Nadeln besteht, die theils als langgestreckte rhombische, theils als ebenfalls langgestreckte sechsseitige Tafeln erscheinen. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, löst sich auch in Alkohol leicht auf und wird aus dieser Lösung durch Aether nicht gefällt. In der That wird sie auch vom Aether aufgelöst. Sie verhält sich also der Nitrosodiglycolamidsäure ganz analog. Daß sie eine Nitrosoverbindung ist, geht daraus hervor, daß ihre Lösung auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol die bekannte Reaction der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zeigt.

Die Analyse der nitrosodidenlactamidsauren Kalkerde führte zu folgenden Resultaten :

- I. 0,2417 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren bei 180 bis 185° C. ziemlich langsam 0,0471 Wasser.
- II. 0,4078 Grm. eben so behandelt gaben 0,0771 Wasser ab.
- III. 0,2513 Grm. der bei 180 bis 185° C. getrockneten Substanz lieferten 0,2416 Kohlensäure, 0,0843 Wasser und im Schiffchen blieb 0,0005 Kohle, 0,0620 Kalk und 0,0461 Kohlensäure.
- IV. 0,1946 Grm. der bei 180 bis 185° C. getrockneten Substanz hinterließen im Gebläse geglüht 0,0480 Kalk.
- V. 0,2371 Grm. endlich gaben 40,34 CC. trockenen Stickstoff bei 22° C. und 478,7 MM. Druck.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung der bei 180 bis 185° C. getrockneten Substanz :

	Gefunden			Berechnet	
	III.	IV.	V.		
Kohlenstoff	31,42	—	—	31,58	6 C
Wasserstoff	3,73	—	—	3,51	8 H
Calcium	17,62	17,67	—	17,54	1 Ca
Stickstoff	—	—	12,41	12,28	2 N
Sauerstoff	—	—	—	35,09	5 O
				<hr/> 100,00.	

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß dieser Körper in der That die nitrosodidenlactamidsaure Kalkerde ist. In den Krystallen sind drei Molecule Wasser enthalten. Sie müssen dann enthalten 19,15 pC. Wasser. Gefunden sind in der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 18,91 und 19,49 pC.

Obgleich es mir nicht gelungen ist, auf Wegen, welche zur Didenlactamidsäure führen sollten, diesen Körper zu erzeugen, so glaube ich doch auf Grund der Resultate der in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuche die Behauptung aufrecht erhalten zu dürfen, daß die durch Einwirkung von Blausäure auf ein Gemisch von Aldehydammoniak und Salzsäure neben Alanin entstandene Substanz in der That Didenlactamidsäure ist.

Halle, den 8. August 1872.

Die Pulsirpumpe (Pompe syrène);

von *D. Mendelejeff*, *M. Kirpitschoff* und *G. A. Schmidt*.

Aus dem Journal der russischen chemischen Gesellschaft, Originalmittheilung.

Hierzu Tafel I.

(Eingelaufen den 13. August 1872.)

Vor etwa 15 bis 20 Jahren fing man an, bei chemischen und physikalischen Arbeiten verschiedene Aspiratoren und Pumpen in Anwendung zu bringen, deren Saugwirkung auf dem Fall einer Flüssigkeitssäule von einer bestimmten Höhe beruhte. Dergleichen Apparate sind die von Geissler, v. Babo, Sprengel, Bunsen u. A. Der mit diesen Apparaten erreichbare Verdünnungsgrad, ausgedrückt durch die Höhe einer Flüssigkeitssäule, wie sie im Apparat zur Anwendung kommt, übertrifft nie die Fallhöhe der Flüssigkeit, sondern ist im Gegentheil stets etwas geringer, da nicht das ganze Gewicht der Flüssigkeitssäule in Wirksamkeit tritt, sondern ein Theil stets durch die Ueberwindung von Reibungs- und anderen Widerständen verloren geht. Wird z. B. bei der Sprengel'schen Pumpe die Fallhöhe des Quecksilbers durch h ausgedrückt, so ist das Maximum der erreichbaren Verdünnung stets kleiner als h , wird h gröfser als die Barometerhöhe, so kann natürlich mit diesem Apparate auch vollständige Evacuation erreicht werden. Ganz in derselben Weise wird die in der Bunsen'schen Wasserluftpumpe nach längerer Wirkung zurückbleibende Luft eine Tension gröfser als $B - h$ haben, wenn B die Barometerhöhe, h die Spaunkraft des Wasserdampfes ausdrückt. Der Verdünnungsgrad ist also hier in directer Abhängigkeit von der Fallhöhe der Flüssigkeit, d. h. von ihrem hydraulischen Drucke.

Der von uns untersuchte Apparat wirkt auf Grund ganz anderer Momente, und obgleich mit den vorgenannten darin übereinstimmend, daß die Evacuation ebenfalls durch den Fall einer die Luft mit sich fortführenden Wassersäule hervorgebracht wird, so kann mit demselben doch eine weit größere Verdünnung erreicht werden, als der Höhe der wirkenden Wassersäule entspricht.

Im Wesentlichen bildet dieser Apparat den umgekehrten Fall der im bekannten Jiffard'schen Injector oder Pulverisator auftretenden Erscheinung. Dort wird durch in Bewegung befindlichen Dampf oder Luft Wasser gehoben, hier bewirkt sich bewegendes Wasser die Evacuation oder überhaupt die Bewegung von Luft. Er hat zum Theil, wenn auch sehr entfernte Aehnlichkeit mit dem Stofsheber oder hydraulischen Widder, in welchem eine sich bewegende Wassermasse die Bewegung einer anderen vermittelt.

Schon 1870 hatte der Eine von uns in Moskau, im chemischen Laboratorium der Petrowsky-Razumowsky'schen landwirthschaftlichen Academie diese vom Stud. Jagno erfundene Pumpe in Thätigkeit gesehen. Letzterer zeigte daselbst, daß mit einem Wasserbehälter, der etwa $\frac{1}{2}$ Meter höher als die Pumpe angebracht war, so daß die Gesamthöhe der Wassersäule, die Länge des Apparats mit einbegriffen, nicht über $1\frac{1}{2}$ Meter betrug, in einem Gefäße von ziemlich bedeutender Capacität sich in kurzer Zeit eine Verdünnung von 720 MM. Quecksilber erreichen liefs, was einer Wassersäule von über 9 Meter Höhe gleichkommt.

Die Theorie seines Apparats hat Jagno damals nicht erklärt, und, so viel uns bekannt, bisher keine Beschreibung desselben veröffentlicht.

Die eminenten Vorzüge dieser Pumpe, sowie die Neuheit des in derselben zur Anwendung kommenden Principis, ließen es wünschenswerth erscheinen, derselben eine größere Ver-

breitung in der physikalischen und chemischen Technik anzubahnen und überhaupt deren Wirkungsweise einem näheren Studium zu unterwerfen. Unsere Untersuchung bewegt sich nun auch hauptsächlich in letzterer Richtung.

Wir wollen den Apparat Pulsirpumpe (*pompe syréne*) nennen, da die pulsartige Bewegung der Caoutchouc-röhre die Haupteigenthümlichkeit derselben bildet, und beginnen hier mit der Beschreibung.

Beschreibung des Apparats. — Den wesentlichen Theil bildet eine etwa 900 MM. lange verticale Glasröhre *a b* (Fig. 1) von 6 bis 8 MM. innerem Durchmesser. Etwa 50 bis 60 MM. vom oberen Ende dieser Röhre ist ein kurzes Röhrenstück *c d* rechtwinkelig angeschmolzen, gegen 50 MM. lang und 1 CM. im Lichten. Wir haben gefunden, daß bedeutende Abweichungen von dem angegebenen Durchmesser der Röhre *a b*, unbeschadet des Nutzeffects nicht zulässig sind, die Länge dagegen kann bedeutend verringert werden, ohne die Wirkung merklich zu beeinflussen, und umgekehrt zieht die Verlängerung derselben keinerlei günstige Folgen nach sich. Im Ansatzröhre *c d* wird die Glasröhre *e f* mittelst Kork und Verkittung luftdicht eingefügt. Das dem Apparat zugekehrte Ende der Röhre *e f* reicht fast bis an die Röhre *a b* (Fig. 2), und ist mit einem Caoutchoucventil versehen, welches den Eintritt der Luft nach *c d* durch *e f* gestattet, die rückgängige Bewegung aber nicht zuläßt. — Dieses Ventil war bei den von uns gebrauchten Apparaten nach Art der Bunsen'schen Ventile construirt. Das Ende der Röhre *e f* ist zugeschmolzen und in einiger Entfernung von demselben eine oder zwei diametral gegenüberstehende Oeffnungen von etwa 0,5 MM. *g* (Fig. 3 und 3 a) gebohrt oder vor der Lampe geblasen. Auf das so vorbereitete Ende der Glasröhre wird ein dünnwandiger Caoutchouc-röhrenabschnitt (von nicht vulcanisirtem Caoutchouc) *h i* so aufgeschoben, daß er ohne

jegliche Spannung von der Glasröhre gerade ausgefüllt wird und die Oeffnung g nach beiden Enden hin um etwa 1,5 Centimeter überragt. Bei i (Fig. 3) wird diese Caoutchouc-röhre mit einem Faden luftdicht zugeschnürt und bei h über der Röhre festgebunden. Um der Luft den Durchgang zu gestatten müssen nun in der Caoutchouc-röhre eine oder mehrere Oeffnungen angebracht werden, was zweckmäfsig vor dem Aufschieben auf die Glasröhre geschieht. Zu diesem Zwecke zieht man das Caoutchoucrohr auf ein Holzstäbchen von dem Kaliber der Glasröhre auf und macht mit einem genästen, scharfen Federmesser in der Mitte der Längsrichtung einen etwa 5 bis 6 MM. langen Einschnitt $m.n$ (Fig. 3 und 3 a) bis ins Holz, so dafs der Caoutchouc in der ganzen Länge des Einschnittes vollständig durchschnitten ist und die Schnittränder möglichst glatt und aneinanderschliessend, nicht aber zackig und klaffend erscheinen. Die Glasröhre ef (Fig. 1) wird dann so eingeschoben, dafs die Oeffnung g nicht gerade unter den Spalt zu stehen kommt, sondern man giebt ihr eine Drehung um ihre Achse, so dafs Spalt und Oeffnung einander diametral gegenüber- oder wenigstens um $\frac{1}{4}$ des Röhrenumfangs von einander abstehen (Fig. 3 a) und deren Verlängerungen zur Achse des Cylinders etwa einen rechten Winkel mit einander bilden. Die Gröfse dieses Winkels hängt übrigens von der Beschaffenheit des Caoutchoucrohrchens ab; je dünnwandiger und elastischer dasselbe ist, um so gröfser kann der Winkel sein und ein um so besserer Verschluss wird erreicht. Ein allen Anforderungen entsprechendes Ventil mufs beim Hineinblasen in die Röhre ef dem Durchgange der Luft einen nur geringen Widerstand entgegensetzen, beim Ansaugen aber vollkommen luftdicht schliessen. Die erstere sehr wesentliche Bedingung wird erreicht durch Anwendung eines möglichst dünnwandigen und ohne Spannung auf die Glasröhre passenden Caoutchoucs; jedoch so, dafs zwischen

Glas und Caoutchouc kein freier Raum übrig bleibt. Ist man genöthigt, dickeren Caoutchouc zu verwenden, so thut man wohl, in der Glasröhre $e f$ zwei diametral gegenüberstehende Oeffnungen anzubringen, die Caoutchoucröhre wird dann ebenfalls mit zwei gegenüberstehenden Einschnitten versehen und so aufgeschoben, daß die durch die Röhrenachse gehenden Verbindungslinien der Oeffnungen g und die der Einschnitte $m n$ sich unter rechtem Winkel kreuzen. Auf diese Art wird der Widerstand des Ventils herabgesetzt, obgleich nicht leicht ein so vollkommen sicherer Verschluss erreicht wird, wie im ersten Falle.

Der Wasserzufluß zum Apparat wird durch die Caoutchoucröhre $k l$ (Fig. 1) vermittelt. Dieselbe steht einerseits mit dem Hahne der Wasserleitung oder mit einem besonderen, einige Meter hoch angebrachten Reservoir in Verbindung und ist andererseits bei a mit der Röhre $a b$ (Fig. 1) verbunden. Die Caoutchoucröhre dient nicht nur als Zuflußrohr, sondern bildet bei a zugleich eine Art Interruptionsventil für den Wasserstrahl und muß zu diesem Zweck eigens angebracht werden. Sie ist von einem guten, weichen, vulcanisirten Caoutchouc zu wählen, darf nicht zu dickwandig (steif) sein, dabei aber von genügender Festigkeit, um vom Wasserdruck nicht aufgetrieben zu werden. Zu unseren Versuchen haben wir rothe Caoutchoucröhren von 8 MM. innerem Durchmesser und etwa 1,5 MM. Wandstärke verwandt. Die Röhre wird etwa einen Zoll weit, schief seitlich auf a aufgezogen und in dieser Lage mit weichem Kupferdraht festgebunden, wie dies in Fig. 2 veranschaulicht ist.

Das freie Ende wird nun herabgezogen, so daß es in die Lage wie in Fig. 1 kommt und durch Anbinden an einen Nagel in der Wand auf dem Wege zum Wasserhahn befestigt. Die obere Wand der Caoutchoucröhre verschließt auf diese Weise die Mündung der Röhre a und bildet so ge-

wissermaßen ein Ventil, welches, wie unten gezeigt wird, beim Durchfluß des Wassers sich abwechselnd hebt und senkt, was das Hauptmoment des ganzen Spiels der Pumpe ausmacht und der rhythmischen Bewegung des Arterienpulses nicht unähnlich ist.

Damit diese Pulsation und mithin die Wirkung des Apparates beginne, muß das Wasser mit einer bestimmten Geschwindigkeit zufließen, welche durch den Hahn der Wasserleitung zu reguliren ist.

Die übrigen Attribute des Apparates sind von untergeordneter Bedeutung und können beliebig modificirt werden. Bei unseren Versuchen hatten wir zur Beurtheilung des Ganges der Evacuation an die Röhre *e f* (Fig. 1) eine als Manometer dienende verticale Glasröhre *x* angebracht, welche mit einem Maßstab versehen war und deren unteres Ende in Quecksilber tauchte. J a g n o giebt seinem Apparate ein Hebermanometer bei und schaltet zwischen Manometer und Luftventil eine Sicherheitskugel *y* Fig. 4 ein, in welcher sich etwa mit übergerissenes Wasser ansammelt und so nicht in den zu evacuiren-den Raum gelangen kann, in dem die Luftröhre über der Sicherheitskugel angeschmolzen ist. Eine derartige Anordnung ist in Fig. 4 dargestellt und das Detail derselben wohl ohne weitere Erklärung verständlich. Die entsprechenden Theile sind mit denselben Buchstaben, wie in Fig. 1 bezeichnet. Das Ganze ist vermittelst weichen Kupferdrahts auf einem eichenen Brette von etwa 1 Meter Länge aufgebunden und letzteres mit Schrauben an der Wand neben dem Wasserleitungshahn befestigt. Fig. 4.

Wie aus Nachfolgendem ersichtlich sein wird, lassen die Leistungen dieser Pumpe fast nichts zu wünschen übrig und bei der Einfachheit und Dauerhaftigkeit ihrer Construction wird ihr wohl in vielen Fällen der Vorzug vor anderen ähn-

lichen Apparaten zu geben und ihre weitere Verbreitung in Zukunft als gesichert zu betrachten sein.

Der erste von uns im September 1871 construirte Apparat befand sich während dreier Monate fast täglich in Thätigkeit, die Verdünnung konnte mit demselben bis zu 720 MM. getrieben werden, ohne daß auch nur ein einziges Mal irgend eine Reparatur nothwendig geworden wäre. Derselbe wirkt auch noch gegenwärtig und es sind seither im hiesigen Universitätslaboratorium mehrere dergleichen Apparate aufgestellt, in deren Function bisher, abgesehen von ganz zufälligen Störungen, keinerlei Unregelmäßigkeiten beobachtet wurden.

Wenn nicht genügende Sorgfalt auf die Anfertigung des Luftventils verwandt worden ist, so kann es vorkommen, daß nach geschehener Evacuation bei Unterbrechung des Wasserstromes etwas Wasser durch dasselbe dringt und sich dann in der oben erwähnten Sicherheitskugel ansammelt; dasselbe kann leicht entfernt werden, wenn man die Verbindung mit der atmosphärischen Luft herstellt und den Apparat auf einige Augenblicke in Thätigkeit setzt, wo dann das Wasser von der Luft durch das Ventil zurückgetrieben wird. Sollte übrigens das Ventil nach längerem Gebrauch einmal nicht mehr genügenden Verschluss bieten, so ist es bei seiner Einfachheit gar leicht abzunehmen und durch ein neues zu ersetzen.

Das Spiel der Pumpe. — Das Spiel dieses Apparates bietet schon an und für sich eine höchst eigenthümliche, interessante Erscheinung dar. Ist die Caoutchouc-röhre *kl* (Fig. 1) etwas in die Höhe gehoben, etwa wie in Fig. 2, so daß die Oeffnung bei *l* frei ist und man öffnet nun den Wasserhahn, so fließt das Wasser in continuirlichem Strahle durch die Röhre *ab*. Es treten dabei wohl einige Luftblasen durch das Ventil *r* nach *ab* (Fig. 4). Das Manometer zeigt aber, selbst wenn die Röhre *z* geschlossen ist, kaum eine Druckdifferenz von einigen Centimetern.

Der Apparat wirkt in diesem Falle ganz wie ein gewöhnlicher Aspirator, in dem eine Wassersäule von der Höhe ab zur Wirkung gelangt.

Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn man die Caoutchouc-röhre in die Lage von Fig. 1 oder Fig. 4 bringt, Das Wasser fährt fort zu fließen, aber nicht mehr in continuirlichem Strahle, sondern mit regelmäßigen Unterbrechungen. Man sieht den auf der Oeffnung bei a aufliegenden Theil l der Caoutchouc-röhre, je nach der Geschwindigkeit des Wasserstrahles, sich in mehr oder weniger rascher Aufeinanderfolge heben und senken, was von einem eigenthümlich klatschenden Geräusch begleitet ist. Dabei treten durch das Ventil r (Fig. 4) beständig Luftblasen in die Röhre ab und werden vom Wasserstrahl mit fortgerissen; die ganze, abwechselnd aus Luft- und Wassercylindern bestehende Säule in der Röhre ab bewegt sich ruckweise auf und nieder, entsprechend den Pulsirungen der Caoutchouc-röhre bei l . Diese Bewegung pflanzt sich auf die ganze mit Wasser gefüllte Röhre kl fort, und wenn dieselbe ziemlich lang ist und frei herabhängt, so bemerkt man an ihr nicht nur ein Pulsiren, sondern es treten dann noch eigenthümliche schlangenartige Krümmungen hinzu, so daß der ganze Apparat gleichsam belebt erscheint.

Wird die Röhre z (Fig. 4) geschlossen oder mit einem beliebigen Gefäße luftdicht in Verbindung gesetzt, so sieht man die Luftblasen in rascher Aufeinanderfolge durch das Ventil r entweichen, das Quecksilbermanometer fängt an zu steigen und in dem Maße, als die Verdünnung zunimmt, werden die Pulsationen kürzer und weniger geräuschvoll, bis das Manometer nach einiger Zeit stationär wird. Das Maximum der mit einem gegebenen Apparat erreichbaren Verdünnung ist von verschiedenen Momenten abhängig. Vorausgesetzt, daß der Verschluss überall ein luftdichter ist, so kommt hierbei,

wie schon erwähnt, der Widerstand in Betracht, den das Ventil r dem Durchgange der Luft entgegensetzt.

Wenn ein Ventil hergestellt werden könnte, dessen Widerstand gleich Null ist, so müßte man zur Barometerleere gelangen, von welcher übrigens die Tension des im Apparat befindlichen Wasserdampfes und der im Wasser gelöst enthaltenen Luft in Abzug zu bringen wäre.

Die Gröfse des Ventilwiderstandes bestimmten wir in folgender Weise. Die Röhre z (Fig. 4) wurde mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gesetzt und darauf in die Röhre $a b$, bei verschlossenem unterem Ende, Wasser bis zur Höhe e eingegossen; hierauf wurde die Oeffnung bei l geschlossen und die untere Oeffnung bei b geöffnet. Wenn das Ventil r dem Durchgange der Luft keinen Widerstand entgegensetzen würde, so müßte nun alles Wasser aus der Röhre $a b$ abfließen; im entgegengesetzten Falle aber eine Wassersäule von einer bestimmten, der Gröfse des Ventilwiderstandes entsprechenden Höhe darin hängen bleiben. Bei unserem Apparat betrug diese Höhe 200 bis 300 MM., was einer Quecksilbersäule von 15 bis 20 MM. gleichkommt. Wenn man hierzu noch die Tension des Wasserdampfes bei gewöhnlicher Temperatur gleich 15 bis 20 MM. hinzurechnet, so müßte mithin das Maximum der Verdünnung in dem gegebenen Falle $= 760 - 20 - 20$ gleich 720 MM. sein und bis zu einer solchen Höhe der Quecksilbersäule konnten wir in der That bei richtig construirten Apparaten stets gelangen.

Die Zeitdauer der Evacuation bis zum Maximum ist von verschiedenen Umständen bedingt, namentlich von der Menge des innerhalb einer gewissen Zeiteinheit durchfließenden Wassers, von dem im zu evacuierenden Gefäße enthaltenen Luftvolum, von der Anzahl der Pulsationen in einem gegebenen Zeitraum, und schließlich vom Druck, unter dem das Wasser in den Apparat einströmt, wiewohl dieser Druck eigentlich, bei einem

bestimmten Durchmesser der Röhre ab , in der Abflusgeschwindigkeit seinen Ausdruck findet.

In dieser complicirten Form ist die Untersuchung des Vorganges im Apparat mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Bei fortschreitender Verdünnung wird die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft durch das Ventil eine stets wechselnde sein und das Quecksilber im Manometer sich daher in beständiger Bewegung befinden; zudem ist die Wirkungsweise des Apparates selbst unter diesen Umständen eine unconstante, da die durch ein gewisses Wasserquantum fortzuschaffende Luftmenge in stetem Abnehmen begriffen ist. Obwohl wir unsere ersten Versuche mit Gefäßen von bestimmter Capacität ausführten, so gaben wir doch bald einer anderen, viel einfacheren Methode den Vorzug. Wir setzten nämlich die Röhre ef statt mit einem Gefäß mit in die Atmosphäre mündenden Capillarröhren von bestimmtem Kaliber in Verbindung, durch welche, wenn die Verdünnung im Apparat einen gewissen Grad erreicht hatte, eben so viel Luft eintrat, als fortgeschafft wurde, so daß das Monometer stationär blieb.

Unter diesen Umständen hatten wir es gewissermaßen mit einem Gefäß von unendlich großer Capacität zu thun, die Function des Apparates ist dabei während der ganzen Versuchsdauer eine constante und mithin für die Untersuchung viel geeigneter.

Ehe wir zur Darlegung unserer Versuchsergebnisse übergehen, wollen wir hier eine Erklärung der Wirkungsweise dieser Pumpe geben, wie wir dieselbe schon bei der ersten Bekanntschaft mit dem Apparate als die wahrscheinlichste annahmen und von deren Richtigkeit wir nun vollkommen überzeugt sind.

Wirkungsweise der Pulsirpumpe. — Stellen wir uns einen Wasserstrahl vor, der mit einer gewissen Geschwindigkeit eine Röhre durchströmt und dessen Bewegung an belie-

biger Stelle in der Röhre plötzlich unterbrochen wird. In unserem Apparate findet eine solche Unterbrechung durch die Caoutchouc-röhre bei *l* statt, welchen Theil wir deshalb das Wasserventil nennen wollen. Der auf diese Art vom Hauptstrahl getrennte, unter dem Ventil in der Glasröhre befindliche Theil wird vermöge seiner Trägheit oder der seiner Masse innewohnenden lebendigen Kraft mit der erworbenen Geschwindigkeit sich fortzubewegen streben, in Folge dessen unterhalb der Unterbrechungsstelle gleichsam ein Abreißen des Wasserstrahles stattfindet, also ein leerer Raum entsteht.

In diesen Raum werden hineingedrückt: a) die Caoutchoucplatte des Wasserventils, wodurch ein noch dichter Verschluß stattfindet; b) die Caoutchouc-röhre des Luftventils, welches dadurch geöffnet werden kann und c) der Luft aus *e f* den Eintritt gestattet. Wenn aber in diesen leeren Raum keine Luft eintreten kann und die Röhrenwände nicht nachgiebig sind, so hört die Bewegung des abgerissenen Wasserstrahles auf; die lebendige Kraft desselben wird nicht nur zur Bildung des Vacuums, d. h. zur Ueberwindung des Luftwiderstandes verbraucht, sondern sie kann auch zum Theil in Wärme übergehen. Unter dem Einflusse des Atmosphärendruckes wird dann das Wasser in den leeren Raum zurückgedrängt, das Wasserventil öffnet sich wieder, das Luftventil wird geschlossen. Wenn aber der Theil der Röhre, in dem das Vacuum entsteht, nachgiebig oder der Luft zugänglich ist, so wird der leere Raum im ersteren Falle durch Zusammenfallen der Wände, im zweiten direct durch Luft ausgefüllt. Letzteres findet nun bei unserem Apparat statt, das Caoutchoucventil *r* bildet den nachgiebigen Theil, der Caoutchouccylinder wird durch den Luftdruck aufgetrieben, der Spalt öffnet sich und die Luft dringt in das Vacuum der Röhre *a b* ein.

Erscheinungen wie sie bei der Pulsirpumpe stattfinden, kann man unter Umständen auch in den gewöhnlichen Wasser-

leitungsröhren beobachten. Wird z. B. der vollständig geöffnete Wasserhahn plötzlich zugedreht, so ist die Unterbrechung des Wasserausflusses bisweilen von einem heftigen Stoss begleitet, welcher von dem Rückprall der abgeschnittenen Wassersäule in das hinter ihr entstandene Vacuum herrührt.

Die einfachste Form der Interruption des fließenden Wasserstrahles ist nun diejenige, welche Jagno bei seinem Apparat angebracht hat, nämlich das vom Wasser selbst bewirkte Schliessen und Oeffnen des Wasserventils. Man kann sich das Spiel desselben auf folgende Weise verdeutlichen. Stellen wir uns die Röhre ab mit Wasser gefüllt und deren obere Oeffnung von der Caoutchoucplatte geschlossen vor; durch den Zug der Wassersäule wird der Luftdruck auf die untere Fläche der Platte vermindert, während die obere Fläche unter dem vollen Druck der Atmosphäre steht; hierzu tritt noch die erwähnte Vacuumbildung in ab , so dass die Caoutchoucplatte die Oeffnung bei l vollständig schliesst. Bei einer gewissen Neigung der Caoutchoucröhre kl zum Rohr ab bewirkt das Einströmen des Wassers in die letztere schon an und für sich eine innere Druckverminderung auf die obere Wand der Caoutchoucröhre. Ist der Neigungswinkel der letzteren zu ab ein grösser, so wird der Anprall des Wassers an die Caoutchoucwand die Röhre offen erhalten und der Zufluss ungehindert erfolgen. Wenn aber dieser Neigungswinkel abnimmt und etwa 90° erreicht, so kann die Druckverminderung auf die obere Caoutchoucwand so weit gehen, dass unter dem Einfluss oben erwähnter Vorgänge das Ventil zuschlägt und der Wasserzufluss gehemmt wird. Von nun an kommen die oben auseinandergesetzten Momente zur Geltung; die in der Glasröhre abgesperrte Wassersäule wird nach Verlust ihrer lebendigen Kraft infolge des Atmosphärendruckes, gleichgültig ob Luft ins Vacuum einströmt oder nicht, die rückgängige Bewegung antreten. Theils dadurch, theils durch

die Elasticität der gespannten Caoutchoucplatte des Wasser-ventils und schliesslich durch den Druck des Wassers der Wasserleitung wird das Ventil gehoben, es findet nun wieder Zufluss von Wasser in die Röhre *ab* statt und das ganze Spiel beginnt von Neuem.

Eine derartige Erklärung steht mit allen Eigenthümlichkeiten des Apparates im Einklang und es ist einleuchtend, dass dessen ganze Wirkungsweise auf der, dem fließenden Wasser innewohnenden lebendigen Kraft beruht. Da die Erscheinungen, bei denen die letztere zur Geltung kommt, noch verhältnissmäfs wenig untersucht sind, so schien es uns von Interesse, die Pulsirpumpe einem näheren Studium zu unterwerfen, wobei wir uns übrigens hauptsächlich auf die Ermittlung des quantitativen Verhältnisses der durchströmenden Wassermenge zu dem fortgeschafften Luftquantum beschränkten.

Es sind hierbei nämlich zwei äusserste Fälle möglich: erstens, wenn die Luft während der ganzen Versuchsdauer unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck in den Apparat strömt, d. h. wenn die Röhre *ef* offen ist, wird der Manometerstand, den wir hier und in Nachfolgendem stets durch x bezeichnen werden, gleich 0 sein, in welchem Falle sich die Wirkung von der eines gewöhnlichen Aspirators nicht unterscheidet. Der zweite äusserste Fall wird der sein, wenn bei verschlossener Röhre *ef* das Manometer seinen höchsten Standpunkt erreicht hat, und es wäre so, bei fortgesetzter Thätigkeit des Apparates, das Quantum der durch jede beliebige Wassermenge fortzuführenden Luft gleich 0.

Wir wollen durch m den höchsten bei einem gegebenen Apparat erreichbaren Manometerstand bezeichnen, und es wird mithin, wenn $x = m$ ist, $z = 0$ sein. Mit z bezeichnen wir hier und im Weiteren die Anzahl Cubikcentimeter Luft, welche vom Apparat gefördert wird, wenn ein Liter Wasser durch denselben geflossen ist. Es wurde dieses Luftvolum bei der

Temperatur des ausfließenden Wassers gemessen, wiewohl hierbei eigentlich die Temperatur und der Druck maßgebend sind, mit denen die Luft in das Luftventil gelangt. Da aber an dieser Stelle keine directe Bestimmung möglich ist, so wird z überall unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und bei der Wassertemperatur gemessen angeführt werden.

Wir übergehen hier einige vorläufige Versuche mit Gefäßen von bestimmtem Rauminhalt, weil, wie schon angedeutet, unter diesen Umständen unter einander sehr abweichende Data erhalten werden, und da die Versuche mit Capillarröhren (Gefäßen von unendlich großer Capacität entsprechend) viel präcisere Resultate gaben, so werden wir hier hauptsächlich die Versuche mit unbegrenzter Luftmenge erörtern, umsomehr, da diese Ergebnisse ja leicht auf Gefäße von bestimmtem Rauminhalt übertragen werden können.

Von Wichtigkeit wäre es zur genauen Kenntniss der Pulsirpumpe, die Construction des Apparates in verschiedenen Theilen (Röhre, Ventil u. s. w.) zu variiren, das Wasser durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen *) und die Leistungen desselben mit denen anderer Apparate direct zu vergleichen. Wir waren mittlerweile genöthigt, uns anderen Untersuchungen zuzuwenden und gedenken daher, schon begonnene Versuche in dieser Richtung nicht fortzusetzen, umsomehr, da wir schon gegenwärtig genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der praktischen Leistungsfähigkeit dieser Pumpe erhalten zu haben glauben.

Es wurde von uns vornehmlich ein Apparat untersucht, der ein Maximum der Verdünnung von 705 MM. Quecksilber zulieft, es ist also für denselben $m = 705$.

*) Wir haben einige Versuche mit Quecksilber ausgeführt und es wirkten solche Apparate ganz wie die mit Wasser; sie konnten bedeutend kürzer als die letzteren sein und die Interruptionen erfolgten in einem viel langsameren Tempo.

Wir gaben unserem Apparat nebst den zugehörigen Theilen die aus Fig. 5 ersichtliche Anordnung.

1. Der Wasserzufluss fand durch die Caoutchouc-röhre *H* statt und konnte durch den Schraubenquetschhahn *G* regulirt werden. Um wenigstens annähernd den Druck zu kennen, unter dem das Wasser in den Apparat strömte, ließen wir dasselbe in eine zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte dreihalbsige Flasche durch die Röhre *K* eintreten, von wo es dann durch das Rohr *L* zum Wasserventil gelangte. In die dritte Tubulatur der Flasche war eine an beiden Enden offene verticale Glasröhre *N*₁ eingefügt, deren unteres Ende in das Quecksilber tauchte und mit einer Millimeterscala versehen war, an welcher der Stand des Quecksilbers und mithin der Wasserdruck abgelesen wurde. Wegen des Pulsirens des Wasserventils an der Pumpe war die Quecksilbersäule beständigen Schwankungen unterworfen und konnte die Höhe derselben daher nur sehr annähernd abgeschätzt werden.

2. Um die in einem gewissen Zeitraume durch den Apparat strömende Wassermenge und zugleich die von derselben mitgeführte Luft zu messen, war folgende Vorkehrung getroffen. An die Röhre *a b* wurde bei *S* ein gleichweites Caoutchoucrohr befestigt, dessen unteres Ende bei *t* in ein kurzes, hakenförmig gebogenes Glasrohr auslief. Dieses Glasrohr reichte bis fast auf den Boden der Porcellanschale *C*₁, welche in dem großen Trichter *B* auf drei Korkstücken lag. Der Trichter *B* endlich ruhte auf dem Rande eines großen, etwa 16 Liter fassenden, in $\frac{1}{2}$ Liter getheilten Glascyinders *A*. Die Porcellanschale *c* wurde vor Beginn des Versuches bis nahe an den Rand voll Wasser gegossen und in dieselbe die ebenfalls mit Wasser gefüllte getheilte Glasglocke *D* von 1000 Cubikcentimeter über die Mündung des Rohres *t* umgestülpt und in dieser Lage vom Stativ *F*₁ festgehalten. Wurde nun der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so mußte alles aus *a b* ab-

fließende Wasser sich im Cylinder *A* ansammeln, während die Porcellanschale nach wie vor bis zu derselben Höhe gefüllt blieb; die Luft aber wurde von der Glocke *D* aufgefangen und das Volum darin abgelesen.

Die Zeitdauer eines Versuches wurde nach einer Secundenuhr bestimmt, außerdem aber noch durch einen besonderen selbstthätigen Schreibapparat verzeichnet, von dem unten die Rede sein wird. Nennen wir t die Anzahl von Secunden, innerhalb welcher ein Liter Wasser durch den Apparat geht, so wäre $\frac{1}{t}$ die in einer Secunde durchfließende Wassermenge. Diese Gröfse ist aber nicht der wahre Ausdruck für die Ausflusgeschwindigkeit, so dafs das Quadrat derselben nicht zur Berechnung der lebendigen Kraft des strömenden Wassers verwendbar ist. Die wahre Ausströmungsdauer eines Liters Wasser bleibt unbekannt, indem der Ausflufs nicht continuirlich, sondern mit Unterbrechungen erfolgt und außerdem noch Luft mitgeführt wird.

Folgende Zahlen zeigen zur Genüge den Unterschied in der Ausströmungsgeschwindigkeit, wenn die Ausströmung während der Thätigkeit des Apparates, also unter Pulsiren, oder continuirlich bei aufgehobenem Wasserventil (wo dann auch keine Luft gefördert wird) erfolgte.

Vor dem Versuch Nr. 28 (siehe nachfolgende Tabelle) war bei einer Oeffnung des Hahnes *G*, welche wir durch $15\frac{1}{2}$ Schraubenumdrehungen bezeichneten, beim Ausflufs ohne Pulsiren zu wiederholten Malen $t = 51,4$; $t = 48,4$ und $t = 50,6$. Dem entsprachen folgende Manometerablesungen: 71 bis 90; 30 bis 50 und 30 bis 70. Bei derselben Oeffnung des Wasserhahns war unter erfolgendem Pulsiren im Versuch Nr. 26 $t = 46,2$ und bei Nr. 27 $t = 49,5$. Die Manometerhöhen waren 340 bis 370 und 350 bis 370.

3. Die Messung des vom Wasser mitgeführten Luftvolums wurde, wie bereits erwähnt, bei der Temperatur des ausfließenden Wassers von 4 bis 9° C. vorgenommen, die Zimmertem-

peratur betrug 15° C. Gleich nach Beendigung des Versuches wurde eine Ablesung gemacht und dann nach Verlauf eines gleich großen Zeitraumes, wie ihn der Versuch selbst erforderte, eine zweite Messung ausgeführt. Aus der Differenz beider Ablesungen wurde das Volum berechnet, welches der Wassertemperatur entsprach. Diese Correction kann freilich auf keine große Genauigkeit Anspruch machen, wegen der sehr geringen Differenzen aber, die wir hierbei beobachteten, glaubten wir dieselbe für genügend annehmen zu dürfen.

Schließlich wurde das Luftvolum noch auf den negativen Druck der in der Messglocke stehen gebliebenen Wassersäule corrigirt.

Das so erhaltene Luftvolum, dividirt durch die im Cylinder *A* angesammelte Wassermenge (von der das aus der Messglocke durch die Luft verdrängte Wasser in Abzug kam), giebt nun den Werth z , dessen Abhängigkeit von der Ausflusgeschwindigkeit, vom Druck u. s. w. zu bestimmen wir uns eben zur Aufgabe gemacht hatten. Da außerdem die Versuchsdauer in Secunden gemessen wurde, so erhielten wir gleichzeitig die Werthe von t , welche den nachfolgenden Berechnungen zu Grunde gelegt wurden. Die Beobachtungsfehler bei der Messung des Luftvolumens überstiegen nicht 2 CC., während dieser Fehler für die Wassermenge etwa 20 CC. betrug, weshalb die Werthe von z nicht immer ganz übereinstimmend ausfielen.

Eine größere Genauigkeit in dieser Beziehung anzustreben war aber nicht gut ausführbar, indem alle hier in Betracht kommenden Erscheinungen dem mehr oder weniger große Schwierigkeiten entgegensezten.

4. Zu der Mehrzahl unserer Versuche dienten, wie schon erwähnt, Capillarröhren von verschiedenem Durchmesser und verschiedener Länge, welche mittelst Caoutchoucverbindungen bei *f* (Fig. 5) angebracht wurden. An der Röhre *f*

war außerdem seitlich eine kurze Zweigröhre γ angeschmolzen, welche in eine lange, am Ende geschlossene Spitze auslief. Nach beendigtem Versuch wurde die Spitze abgebrochen, um Luft in das Manometer treten zu lassen und so den Apparat zu einem neuen Versuch vorzubereiten. Das Manometer bestand aus einer etwa 1 Meter langen Glasröhre x_1 (Fig. 5) von etwa 6 MM. innerem Durchmesser, deren unteres Ende in ein flaches breites Gefäß mit Quecksilber taucht, x_2 , und an der seitlich eine Millimeterscala angebracht war, deren Nullpunkt das Quecksilberniveau eben berührte. Bei den Ablesungen des Manometers wurde der Fehler des Meniscus und Temperaturcorrectionen unberücksichtigt gelassen, da wir unsere Versuche eben nur als vorläufige betrachteten.

5. Um die Anzahl und den Charakter der Pulsationen des Wasserventils an der oberen Mündung der Röhre $a b$ zu bestimmen, bedienten wir uns eines modificirten Ludwig'schen Kymographen mit Papierband ohne Ende, dessen nähere Beschreibung wir hier füglich übergehen können. Es sind in der Fig. 5 nur einzelne Theile desselben angedeutet. Dem Papierband $B B$ konnte durch ein in der Figur nicht sichtbares Uhrwerk eine gleichmäßige Bewegung von links nach rechts ertheilt werden. Um auf diesem die Curven des pulsirenden Wasserventils zu verzeichnen, wandten wir einen sehr einfachen Schreibapparat an. An einem am Brett F befestigten Halter war die dünne Glasröhre u_2 in verticaler Stellung genau über der Mitte des Wasserventils angebracht. In dieser befand sich eine etwas längere und dünnere Glasröhre u_1 , welche ohne merkliche seitliche Schwankungen leicht auf und ab bewegbar war und unten mit einem Plättchen endigte, welches auf der Mitte des Ventils auflag. Am oberen Ende trug diese Glasröhre einen rechtwinkelig angebrachten, ebenfalls aus einer leichten Glasröhre bestehenden Arm u_3 , der bis an das Papier reichte und dort mit einem Bleistift endigte. Damit dieser Stift

bei der Bewegung des Papiers einen deutlichen Strich zeichnete, mußte er an dasselbe leicht angedrückt werden, was durch ein 50 Grm. schweres Gewicht bewirkt wurde, welches an einem Faden so aufgehängt war, daß der letztere auf den Arm u_3 von links nach rechts drückte; denn das Papier bewegte sich an dieser Stelle in einer Ebene, welche rechtwinkelig zur Ebene des Papiers in unserer Zeichnung stand.

Es sei hier bemerkt, daß wir mit diesem Apparat nur dann deutliche Aufzeichnungen erhalten konnten, wenn die Frequenz der Pulsationen nicht über 5 in der Secunde betrug. Da bei bedeutender Verdünnung der Luft im Apparate die Zahl der Pulsationen viel größer ist, so fehlen uns für diesen Fall die kymographischen Curven. Ueberhaupt legen wir diesen Aufzeichnungen, wegen mancher Unvollkommenheiten, einen nur untergeordneten Werth bei. Sie gaben uns hauptsächlich ein äußeres Bild der Erscheinung und sind bei der Berechnung der Formeln nicht berücksichtigt worden.

Außer diesen Pulscurven wurde auf dem Kymographen noch die Secundenzahl verzeichnet, was mittelst eines galvanischen Elements mit einem zum Kymographen gehörigen Schreibapparat geschah, auf dessen nähere Beschreibung wir hier nicht eingehen. Die Schließungen erfolgten durch einen auf Secunden eingestellten Metronomen *P*. Auf unserer Zeichnung sind rechts auf dem Papierstreifen oben die Pulscurven, und darunter die Art der Secundenaufzeichnungen ersichtlich.

Endlich war am Kymographen noch eine Vorrichtung angebracht, mit welcher auf dem Papierstreif der Anfang und das Ende eines Versuches durch Punktirung notirt werden konnte, so daß hiermit auch die ganze Versuchsdauer gegeben war.

Bei nachfolgenden Versuchen waren wir hauptsächlich bemüht, die Versuchsbedingungen nach Möglichkeit zu variiren. So haben wir die Ausflußzeiten eines Liters Wasser von 15 bis 50'' bestimmt, und es ist bemerkenswerth, daß bei einer

und derselben Hahnöffnung eine Vergrößerung der Ausflusgeschwindigkeit und mithin eine Steigerung des Druckes keinen günstigen Einfluss auf die Function des Apparats, sondern eher eine nachtheilige Wirkung ausübt.

Wenn der Werth von t ein grosser, mithin die Ausflusgeschwindigkeit eine geringe ist, so wird unter sonst gleichen Umständen mehr Luft fortgeschafft, als im umgekehrten Falle. In der Praxis kann es wohl bisweilen angezeigt sein, auf Kosten eines gröfseren Wasserverbrauchs die Zeitdauer abzukürzen, und es ist dieses daher für jeden einzelnen Fall besonders zu berücksichtigen, was eben die von uns gewonnenen Data ermöglichen. Es mufs hier noch erwähnt werden, dafs unsere Versuche im untersten Geschofs des Universitätslaboratoriums, bei einer Fallhöhe des Wassers von über 40 Fufs ausgeführt wurden, und es lag die Vermuthung nahe, dafs ein so hoher Druck von bedeutendem Einfluss auf den Verlauf des Versuchs sein müsse. Die Einströmungsöffnung der Röhre $a b$ in unserem Apparate betrug 20 Quadratmillimeter, mithin konnten wir berechnen, dafs die Ausflusgeschwindigkeit, welche 50'' auf 1 Liter Wasser beträgt, dem Druck einer Wassersäule von 3 Meter Höhe entspricht. Diese Herabsetzung wurde also durch die Verringerung der Oeffnung des Schraubenquetschhahns erreicht, was auch durch den Stand des Wassermanometers bestätigt wurde. In den meisten Fällen zeigt dasselbe ungefähr 300 MM. Druck, was einer Wassersäule von $3\frac{1}{2}$ Meter Höhe entspricht. Besonders überzeugend für die Nutzlosigkeit eines höheren Drucks war ein Versuch, den wir mit einem anderen Apparat ausführten, welcher aus einem besonderen Wasserbehälter gespeist wurde, dessen Gesamtdruckhöhe 140 Centimeter nicht überstieg. Die Ausflusgeschwindigkeit war hierbei gleich 60'' auf ein Liter Wasser, und der Apparat wirkte bei gleicher

Ausflusgeschwindigkeit ganz eben so, wie der mit der Wasserleitung verbundene.

Wir suchten ferner unsere Versuche dadurch zu variiren, dafs wir dieselben unter Anwendung verschiedener Capillarröhren, bei verschiedenem Stand des Luftmanometers ausführten. Wir hatten so für z Werthe von 0 bis 635 MM. Bei noch höherer Verdünnung verloren die Beobachtungen an Uebereinstimmung, weil die von einem Liter Wasser geförderte Luftmasse schon zu gering war.

In Folge der unter diesen Umständen variirenden Luftspannung im Apparat konnten wir durch Veränderung der Ausflusgeschwindigkeit des Wassers dahin gelangen, dafs bei constanter Wirkung des Apparats sehr verschiedene Werthe für z erhalten wurden; wir hatten so für verschiedene Capillarröhren von 5 bis 320 CC. Luft auf 1 Liter Wasser. Nur bei so grofser Mannigfaltigkeit der Werthe von z war es möglich, verschiedener Mängel unserer Versuche ungeachtet, die wahre Abhängigkeit der Gröfsen z , x und t von einander zu ermitteln.

Wir haben zu diesem Ende eine ganze Reihe von Beobachtungen ausgeführt, die wir aber nicht alle hier wiedergeben wollen, sondern nur diejenigen herausnehmen, welche zur Berechnung der Formeln gedient haben. In nachstehender Tabelle findet sich eine Zusammenstellung dieser Resultate.

Um ein Beispiel zu geben, wie diese Zahlen gewonnen sind, sei hier der Versuch Nr. 26 angeführt, welcher mit derselben Capillarröhre wie Nr. 20, 21 und 25 ausgeführt wurde.

Der Versuch wurde begonnen, als das Manometer zwischen 270 und 280 MM. schwankte, x also im Mittel = 275 war.

Anfang der Beobachtung 1^h43'45'', Ende 1^h50'0''. Die Gesamtmenge des Wassers betrug 8,300 Liter; das unmittelbar gemessene Luftvolum 410 CC., mit Correction auf Temperatur und den negativen Wasserdruck war dieses Volum = 397 CC. Die Wassermenge, nach Abzug der von der Luft verdrängten

470 CC. war also gleich 7,890 Liter und mithin $s = 50,4$ CC. und $t = 46,2$.

Nach der kymographischen Aufzeichnung betrug die Versuchsdauer 365", nach der Uhr 375". Da wir der ersteren eine grössere Genauigkeit beimessen, so ist der Werth von t nach diesen Angaben berechnet. Die Zählung der Pulsationen mit dem Kymographen hatte 4,65 Schläge in der Secunde ergeben, mithin während der ganzen Versuchsdauer 1697. Daraus berechnet sich für jede Pulsation des Wasserventils die Wassereinfuhr in die Röhre $a b = 4,06$ CC., welche 0,25 CC. Luft mitführten.

Da der Rauminhalt der ganzen Röhre $a b$ bei unserem Apparat 38 CC. betrug, so füllte sich also während einer Pulsation nur $\frac{4,06}{38} = 0,107$ des Rauminhalts der Röhre mit Wasser. In ähnlicher Weise sind alle Zahlen der folgenden Tabelle berechnet.

Nr. des Versuchs	Wasserdruck in Millim. der Quecksilbersäule	Anzahl der Pulsationen während einer Secunde nach dem Kymographen $= S$	Ausflußzeit eines Liters Wasser in Secunden $= t$	Stand des Luftmanometers $= s$	Volum von 1 Lit. Wasser geforderten Luft in Cubik- centimetern bei der Wasser- temperatur und dem Atmo- sphärendruck $= z$
zahlreiche Versuche	verschied. Druck	—	verschie- dene	705	0
19	360	3,37	20	635	1,0?
23	470	3,95	28,3	548	5,8
14	—	—	—	487	11,5
13	—	—	37,7	421	19,2
29	740	4,07	15,8	370	19,2
21	435	4,41	30,0	808	31,7
25	475	4,70	27,9	322	32,5
20	420	4,43	29,6	310	34,0
26	355	4,65	46,2	275	50,4
12	—	—	36,9	261	53,7
28 b	725	—	16,2	0	97,4
11	—	—	28,1	132	118,0
28 a	630	—	17,2	0	119,3
24	495	—	30,0	0	153,2
10	—	—	27,3	30	155,2
27	360	—	49,5	0	815,8

In diesen Versuchsreihen kommen Fälle vor, in denen der Wasserdruck, d. h. die Öffnung des Hahns dieselbe blieb, die Grösse z aber bei Anwendung verschiedener Capillarröhren variiert. So ist z. B. in den Versuchen Nr. 23, 25, 20, 11 und 10 der Wasserdruck ziemlich constant zwischen 27 und 29. Solche Fälle ermöglichen die Abhängigkeit von z , also der Luftmenge, von der Spannung derselben x zu ermitteln.

Aus zahlreichen derartigen Ermittlungen erwies sich, dass bei einem und demselben Wasserdruck z fast direct proportional ist dem Quadrate der Differenz zwischen M (Maximum der Manometerhöhe) und x .

$$z = A (M - x)^2.$$

Die Richtigkeit dieser Formel lässt sich dadurch controliren, dass nach derselben in den Fällen, wo x klein ist, die Maximalverdünnung M berechnet werden kann. Für unseren Apparat war M , wie schon berechnet, = 705 MM.

Zieht man diejenigen Beobachtungen in Betracht, in denen die Manometerablesungen ziemlich übereinstimmen, so lässt sich nach denselben die Abhängigkeit zwischen z und der Ausflusgeschwindigkeit des Wassers t beurtheilen. So liegt z. B. in den Versuchen Nr. 21, 25 und 20 der mittlere Manometerstand etwa bei 315, in den Nr. 28.b, 28.a, 24 und 27 ist $x = 0$. Es folgt aus der Betrachtung solcher Fälle, dass z um so grösser wird, je grösser t , d. h. je geringer die Ausflusgeschwindigkeit des Wassers ist. Allein diese Grösse wird zweifelsohne auch in einem gewissen Grade von dem Manometerstande abhängig sein. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man alle Versuchsreihen der Tabelle nach den sich am Nächsten stehenden Grössen der Manometerhöhen in drei Gruppen zusammenstellt und für jede Gruppe die mittlere Manometerhöhe berechnet; man erhält so die Zahlen 106 MM., 308 MM. und 485 MM. Für jedes Glied der Gruppe

sucht man dann die Werthe $\frac{z}{t(M-x)^2}$ und zieht aus den gefundenen Zahlen für jede Gruppe das Mittel. Man hat dann für die erste Gruppe 12,3, für die zweite 7,7 und für die dritte 7,2; diese Zahlen werden also augenscheinlich kleiner mit der Zunahme der Manometerhöhe, was sich am Einfachsten wie folgt ausdrücken läßt :

$$1000000 \frac{z}{t(M-x)^2} = 12,3 - 0,0153 x.$$

Der zweite Theil giebt zusammengezogen $0,0153 (804 - x)$, folglich ist $z = A (804 - x) t (M - x)^2$, worin $A = \frac{0,0153}{1000000}$ sein wird.

Da unsere Versuche, wie bereits erwähnt, einen nur relativen Grad von Genauigkeit beanspruchen können, so suchten wir uns von der wenigstens annähernden Richtigkeit obiger Calculationen noch dadurch zu überzeugen, daß wir die Abhängigkeit zwischen z und den beiden anderen Factoren, nämlich Ausflusgeschwindigkeit und Manometerstand graphisch darstellten, und die so erhaltenen Curven mit den aus obigen Formeln berechneten verglichen, wobei sich die Richtigkeit der letzteren herausstellte.

In der zweiten Formel sind die Constanten 804 und $M = 705$ enthalten; es liefs sich annehmen, daß die Function des Apparats in einer gewissen Abhängigkeit vom Atmosphärendruck stehen würde, dessen Mittel zu 760 MM. anzunehmen ist. In der That stimmt das Product $(804 - x)(705 - x)$ nahe mit $(760 - x)^2$ überein; die Differenz kann recht gut auf Rechnung der möglichen Beobachtungsfehler gebracht werden, und mithin würde der wahre Ausdruck für obige Formel sein :

$$z = A t (760 - x)^2 (M - x).$$

Setzt man hierin $x = M$, so wird $z = 0$ sein, d. h. wenn das Manometer den höchsten Stand erreicht hat, so

wird keine Luft mehr gefördert. Die Gröfse M wird daher von der Einrichtung des Apparats abhängig sein, und A ist eine Charakteristik, welche vielleicht von den Eigenthümlichkeiten des Apparats, höchst wahrscheinlich aber von besonderen, allen derartigen Instrumenten innewohnenden Momenten herrührt. Zur weiteren Bestätigung vorstehender Formel wurden aus den am besten übereinstimmenden Versuchsreihen der obigen Tabelle Mittelwerthe gezogen; so wurde aus Nr. 21, 25 und 20 für z die Mittelzahl 32,7 erhalten; für $t = 29,2$; $x = 313$; aus den Nr. 24 und 10 sind die Mittelwerthe für $z = 154,2$; $t = 28,6$ und $x = 15$; für 28 a und 28 b war $z = 108,3$; $t = 16,7$; $x = 0$; im Versuche Nr. 27 ist $z = 315,8$; $t = 49,5$; $x = 0$. Aus diesen Zahlen wurden die Werthe $\frac{z}{t(760 - x)^2}$ berechnet, und diese gaben mit 1000000 multiplicirt für die erste Gruppe 6,145, für die zweite 9,714, für die dritte 11,228 und für den vierten Fall 11,045. Durch graphische Projection kann man sich leicht davon überzeugen, dafs diese Werthe in linearer Abhängigkeit von der Manometerhöhe x stehen; setzt man diese Data $= y$, so ergibt sich, dafs $y = 11,136 - 0,0160 x$ ist, da aber nach der Formel diese Zahlen gleich $A(M - x)$ sein müssen, so folgt hieraus, dafs $M = \frac{11,136}{0,0160} = 696$ ist; wie schon erwähnt, war M bei unseren Versuchen $= 705$.

Diese nahe Uebereinstimmung beweist wohl zur Genüge, dafs die Formel bis auf die unvermeidlichen Beobachtungsfehler den Ergebnissen des Versuchs entspricht. Für unseren Apparat würde die Formel also folgende sein :

$$z = A t (760 - x)^2 (705 - x).$$

Aus obigen Mittelzahlen, namentlich den Versuchsnummern 21, 26, 20 und 27, ergibt sich der Werth von $A = 0,01568$ und somit wäre dann

$$z = \frac{t (760 - x)^2 (705 - x)}{63 \ 775 \ 000}.$$

Der Logarithmus des Nenners ist 7,80465, und wird der Druck in Metern ausgedrückt, so hat man

$$z = 15,68 + (0,76 - x)^2 (0,705 - x).$$

Es ist sehr wahrscheinlich, daß in dieser Formel statt 0,76 der jeweilige Barometerstand B gesetzt werden muß, und obgleich sich aus unseren Versuchen dieses nicht mit Sicherheit feststellen läßt, so halten wir dennoch dafür, daß in Wirklichkeit für z der folgende Ausdruck maßgebend sein wird:

$$z = A + (B - x)^2 (M - x).$$

Es wäre durch besondere Versuche zu entscheiden, ob bei verschiedenen Apparaten die GröÙe A variiert; nach den wenigen Versuchen zu urtheilen, die wir in dieser Richtung angestellt haben, scheint dieses nicht der Fall zu sein, so daß nur die GröÙe M mit den Apparaten wechselt.

Um eine Vorstellung über die Bedeutung der Pulsationen zu erhalten, zogen wir die Anzahl derselben beim Ausströmen eines Liters Wasser unter verschiedenen Umständen in Betracht, wobei sich herausstellte, daß hierbei große Schwankungen auftreten. So kommen beispielsweise in den Versuchen 19 und 20 auf 1 Liter Wasser 67 und 64 Pulsationen. Da der Rauminhalt der Röhre $a b$ unseres Apparats 38 CC. betrug, so ergibt sich, daß die Röhre bei jeder Pulsation sich fast bis zur Hälfte mit Wasser füllt. In ähnlicher Weise finden wir, daß in der Versuchsreihe 23, 21, 25 und 20 auf 1 Liter Wasser 130 Pulse kommen, also doppelt so viel wie in der vorhergehenden, was ungefähr $\frac{1}{4}$ der Röhrencapazität gleichkommt, obgleich in beiden Fällen die Anzahl derselben in einer gegebenen Zeitdauer ziemlich gleich ist, nämlich vier in der Secunde.

Die Anzahl der von uns erhaltenen kymographischen Pulscurven war aber zu gering, um darin irgend welche Gesetzmäßigkeiten auffinden zu lassen.

Man sieht übrigens, daß die Zeitdauer der einzelnen Pulse von der Geschwindigkeit des zuströmenden Wassers wenig

beeinflusst wird, sie bleibt ziemlich constant selbst bei bedeutenden Differenzen in dem Werthe von t . So ist z. B. in dem Versuche Nr. 21 $t = 30$, $s = 4,4$; in Nr. 26 ist $t = 46$, $s = 4,5$; in Nr. 25 ist $t = 30$, $s = 4,7$, und es scheint eher ein multiples Verhältniss zwischen dem Rauminhalt des Apparats und der bei jeder Pulsation eintretenden Wassermenge zu bestehen.

Aus dem was bisher über die Leistungen der Pulsirpumpe für Gefässe von unendlich grosser Capacität mitgetheilt worden ist, kann einfach der Fall abgeleitet werden, wenn der Apparat als Aspirator wirkt.

Wenn wir wieder von unserem Apparate ausgehen, so lässt sich leicht berechnen, dass wenn das Manometer auf dem Nullpunkt steht, d. h. wenn ein Gas von der Spannung der atmosphärischen Luft aspirirt wird, bei einer Ausflusgeschwindigkeit von 1 Liter Wasser in 50" gegen 320 CC. Luft, also ungefähr $\frac{1}{3}$ des Wasservolums, gefördert werden.

Da z (Luftvolum) direct proportional t (Ausflusszeit von 1 Liter Wasser) ist, so folgt daraus, dass in allen Fällen, so gross die Ausflusgeschwindigkeit des Wassers auch sein mag, dasselbe Luftvolum aspirirt wird. In diesem speciellen Falle würde die Pulsirpumpe nur einen untergeordneten mechanischen Wirkungswerth haben, und andere Aspiratoren, in denen keine Ventilwiderstände zu überwinden sind, werden natürlich den Vorzug verdienen. Die eminenten Vorzüge dieses Apparats treten erst da hervor, wo eine Verdünnung von 600 bis 700 MM. Quecksilber angestrebt wird. In solchen Fällen ist die Pulsirpumpe wohl die einfachste und zweckdienlichste der zu diesem Behuf in Anwendung gekommenen Vorrichtungen. Sie ist billig herzustellen, nimmt wenig Raum ein, und wirkt bei verhältnissmässig geringem Wasserverbrauch sehr constant und fast ohne jegliche Aufsicht. Sie ist deshalb nicht nur in physikalischen, chemischen und physiologischen

Laboratorien zum Filtriren, Evacuiren von Exsiccatoren, Destillationen im verdünnten Raum u. s. w. ein sehr schätzbares Instrument, sondern wird voraussichtlich auch in die Technik Eingang finden, z. B. zum Eindampfen des Zuckersyrups, Bereitung von Conserven u. dgl.

Um einige Anhaltspunkte in den Fällen zu bieten, wo die Pulsirpumpe zum Evacuiren geschlossener Gefäße Anwendung finden soll, haben wir auf Grund obiger Formeln die hierbei maßgebenden Momente, nämlich das Verhältniß zwischen evacuirtem Luftvolum, erreichbarer Verdünnung, Zeitdauer und Wasserverbrauch festzustellen gesucht.

Die Formel für das Verhältniß zwischen dem Luftvolum n und der Wassermenge wäre folgende :

$$z = \frac{n}{l} = A \cdot t \cdot (B - x)^2 (M - x).$$

In dieser Gleichung ist z unabhängig von den absoluten Größen n und l und deshalb bleibt nachstehende Formel richtig, selbst wenn n und l unendlich klein sind, nämlich :

$$\frac{\partial n}{\partial l} = A \cdot t \cdot (B - x)^2 (M - x) \quad (I).$$

Für Gefäße von einer gewissen Capacität v ließe sich die Abhängigkeit zwischen der ausgepumpten Luftmenge und dem Manometerstand x etwa so bestimmen : wenn im Gefäß v die Luft vom Atmosphärendruck bis zur Tension x verdünnt ist, so wird das hinterbleibende Luftvolum $= v \frac{x}{B}$ sein; evacuirt wäre dann

$$n = v \cdot \frac{B - x}{B};$$

differenzirt giebt diese Gleichung

$$\partial n = - \frac{v \delta x}{B},$$

in die Gleichung (I) eingeführt und daraus ∂l bestimmt, erhält man

$$\partial l = - \frac{v}{B \cdot A \cdot t \cdot (B - x)^2 (M - x)} \delta x.$$

Diese Formel ermöglicht die Wassermenge ∂l zu berechnen, welche erforderlich sein wird, um im Gefäß von der Capacität v die Luft von x bis $x + \partial x$ zu verdünnen. Die gesammte Wassermenge l , welche durch den Apparat fließen muß, um die Luft in diesem Gefäß vom Atmosphärendruck bis zur Spannung x zu verdünnen, wird durch nachstehende Integrale ausgedrückt :

$$l = - \frac{v}{A \cdot B \cdot t} \int_B^x \frac{\partial x}{(B-x)^2 (M-x)}$$

integriert giebt diese :

$$l = \frac{v}{A \cdot B \cdot t (B-M)^2} \left\{ \log \left(\frac{B-M}{M-x} \cdot \frac{M}{B} \right) - \frac{B-M}{B-x} \cdot \frac{x}{B} \right\}.$$

Mit Hülfe dieser Formel war es möglich, alle von uns erhaltenen Resultate, sowie auch die Grundformel

$$s = A \cdot t \cdot (B-x)^2 (M-x)$$

zu controliren.

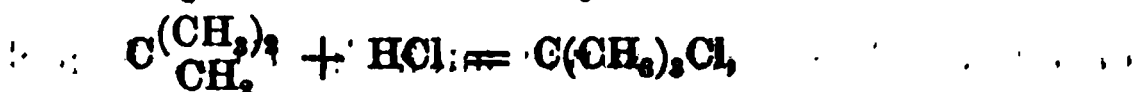
Wir haben Gefäße von bestimmter Capacität evacuirt und die hierzu erforderliche, direct gemessene Wassermenge mit der aus der Formel berechneten verglichen und dabei stets sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten, wie aus nachfolgenden Beispielen ersichtlich ist.

Ein Gefäß von 2600 CC. wurde vom Atmosphärendruck 0,759 Meter bis 0,190 evacuirt, wozu bei einer Ausflugs- geschwindigkeit von 10,2" pro Liter Wasser 15,8 Liter erforderlich waren; der Berechnung nach hätten 15,4 Liter verbraucht werden müssen. Dasselbe Gefäß bei einer Geschwindigkeit von 40,3" bis zu 0,210 Meter evacuirt, erforderte 5 Liter Wasser, berechnet 4,6 Liter. Bei einer Ausflugs- geschwindigkeit von 25" pro Liter hatten 25,5 Liter dieses Gefäß bis zum halben Atmosphärendruck ausgepumpt, nach der Berechnung sind zu diesem Zwecke 25 Liter erforderlich.

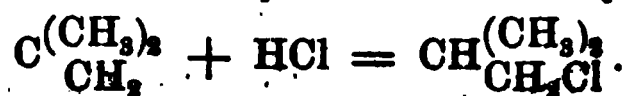
Ueber die Bildung von tertiärem Butylchlorür aus Isobutylen;

von *D. Salessky* *).

Bekanntlich wird Isobutylen durch Verbindung mit Jodwasserstoff in tertiäres Butyljodür verwandelt, während das nämliche Isobutylen in Isobutylalkohol übergeht, wenn man es mit Unterchlorigsäurehydrat verbindet und das erhaltene Chlorhydrin mit Natriumamalgam behandelt. Für die Entscheidung der Frage, ob der Platz, den das Chloratom bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isobutylen einnimmt, durch die Gegenwart des Sauerstoffs in dieser Säure oder ob er durch die eigenthümliche Natur des Chloratoms selbst bedingt sei, war es von Interesse das Verhalten des Chlorwasserstoffs zu Isobutylen kennen zu lernen.¹⁾ Würde sich diese der Jodwasserstoffsäure analog verhalten, so müßte durch ihre Vereinigung mit Isobutylen tertiäres Butylchlorür entstehen:



andernfalls aber müßte man primäres Isobutylchlorür erhalten:



Die Versuche, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Butlerow unternommen habe, zeigen, daß die Reaction im Sinn der ersteren Gleichung vor sich geht, daß sich also die Chlorwasserstoffsäure gegen Isobutylen genau wie die Jodwasserstoffsäure verhält.

Isobutylen wird bei gewöhnlicher Temperatur durch concentrirte wässerige Chlorwasserstoffsäure nicht absorbirt, man muß auf 100° erhitzen, um die Verbindung einzuleiten. Das Isobutylen wurde in Röhren, welche sehr concentrirte Salzsäure enthielten, durch starke Abkühlung condensirt, dann wurden die Röhren zugeschmolzen und einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren ist kein Druck zu bemerken, alles Isobutylen ist in Verbindung getreten und die aufschwimmende Isobutylenschicht in eine Schicht von fast reinem tertiärem Butylchlorür verwandelt. Als solches war der Körper leicht zu erkennen durch seinen Siedepunkt, sowie durch seine Zersetzung durch siedendes Wasser; mit Wasser am umgekehrten Kühler einige Zeit gekocht wurde er in Trimethylcarbinol umgewandelt.

Aus Prof. Butlerow's Laboratorium, 12/24. April 1872.

*) Aus d. Bulletin de l'acad. imp. de sc. de St. Pétersbourg 18, 77 mitgetheilt.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Wislicenus.

(Eingelaufen den 30. August 1872.)

XX. Synthetische Untersuchungen über die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$.

3) Ueber die Aethylmalonsäure;

von J. Wislicenus und Friedr. Urech.

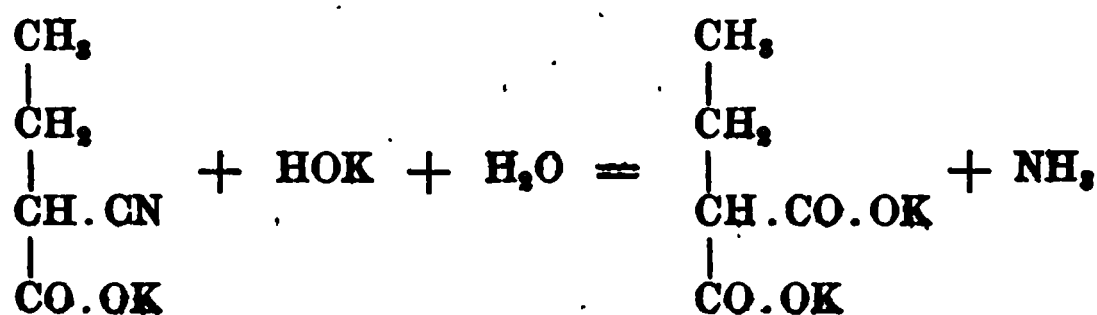
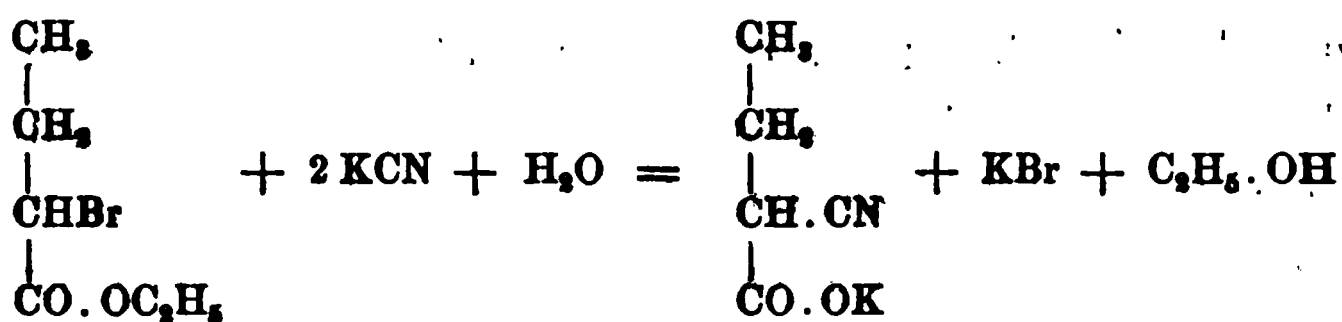
Der Eine von uns hat früher *) die Mittheilung gemacht, dass bei Zersetzung der rohen Cyanbuttersäure (wie man sie durch Erhitzen der alkoholischen Lösung von Brombuttersäureäther mit Cyankalium erhält) mittelst Kalilauge unter Ammoniakentwicklung das Kaliumsalz einer Säure entsteht, welche ein unlösliches Bleisalz liefert. Durch Zersetzen des letzteren mit Schwefelwasserstoff wurde ein stark saurer Syrup erhalten, welcher zum Theil krystallisirte. Die krystallinische Säure wurde auf Grund ihrer Analyse und des bei 111 bis 112° liegenden Schmelzpunktes für Brenzweinsäure gehalten. Aus der nicht krystallisirenden syrupförmigen Säure wurde ein dem brenzweinsauren Blei gleich zusammengesetztes Salz erhalten und diese letztere daher als Aethylmalonsäure angesprochen.

Eine nähere Untersuchung beider Säuren ergab bald die unvermuthete Thatsache, dass die krystallisirbare Säure nicht Brenzweinsäure ist, von letzterer im Gegentheil nur sehr geringe Quantitäten enthält, sondern vorwiegend aus Aethylmalonsäure besteht, indem sie bei trockener Destillation neben

*) Diese Annalen 149, 215.

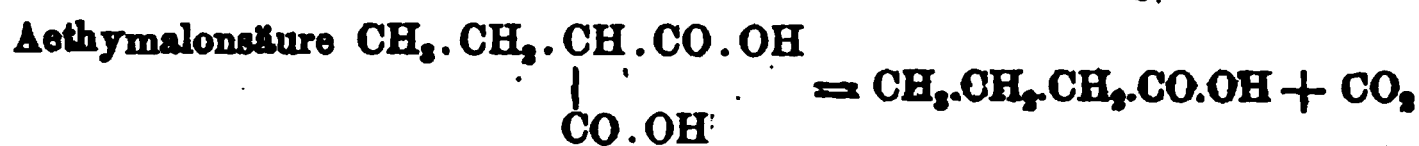
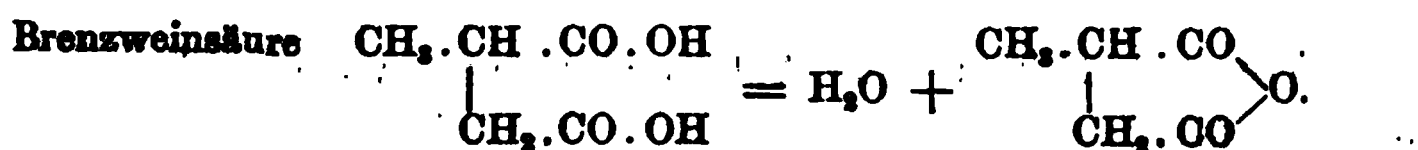
Kohlensäure Buttersäure liefert. Aus dem nicht krystallisiren-Syrup können durch monatelanges Stehen weitere Krystallisationen derselben Art erhalten werden. Am Besten läßt sich die Aethymalonsäure jedoch daraus abscheiden, wenn man durch Kochen der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kupfer das Kupfersalz darstellt, dieses durch Umkrystallisiren reinigt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Eindunsten des Filtrats bleibt die Säure in prismatischen Krystallen zurück. Die Ursache des Nichtkrystallisirens liegt in der Beimengung einer gewissen Quantität einer Oxybuttersäure, welche beim Kochen des Brombuttersäureäthers mit rohem Cyankalium, welches kohlensaures Alkali enthält, entsteht.

Der Schmelzpunkt dieser nach den Gleichungen.:



gebildeten *Aethymalonsäure* liegt bei 111 bis 112°, stimmt also fast genau mit dem der Brenzweinsäure (112°) überein. Sie ist wie letztere in Wasser ziemlich leicht löslich und ähnelt ihr auch im Habitus ihrer Krystalle.

Einen wesentlichen Unterschied beider bildet ihr Verhalten bei höherer Temperatur. Während die Brenzweinsäure in Wasser und ihr bei 230° siedendes, mit Wasser wieder in krystallinische Brenzweinsäure übergehendes Anhydrid zerfällt, zersetzt sich die Aethymalonsäure in Buttersäure und Kohlensäureanhydrid :



ganz entsprechend der Umwandlung der Malonsäure in Essigsäure, der Isobernsteinsäure oder Methymalonsäure in Propionsäure.

Schon beim Erhitzen einer kleinen Quantität Aethymalonsäure im Probirröhrchen tritt der Geruch nach Buttersäure sehr deutlich auf. Um die Bildung der letzteren vollkommen festzustellen, erhitzen wir 5 Grm. Aethymalonsäure in einem kleinen Destillirkölbchen mit angeblasenem Entwicklungsrohr im Oelbade. Die Dämpfe wurden in einem vorgelegten Kochfläschchen, welches Barytwasser enthielt, condensirt. Als das Thermometer des Oelbads 170° zeigte, war fast alles überdestillirt. Das Thermometer des Kölbchens war nie bis auf 160° gestiegen.

Aus dem vorgelegten Barytwasser hatte sich eine große Menge kohlensauren Salzes abgeschieden, welches auf dem Filter gesammelt, gewaschen und darauf in Salzsäure gelöst wurde, was unter starkem Aufschäumen geschah. Das Filtrat wurde durch Kohlensäure vom Barytüberschusse befreit und lieferte beim Verdunsten der klaren filtrirten Lösung buttersaures Baryum in den charakteristischen platten Nadeln.

Als eine Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt wurde, entstand ein in glänzenden Blättchen krystallisirender Niederschlag. Derselbe wurde nach dem Umkrystallisiren getrocknet und analysirt.

0,0886 Grm. desselben lieferten beim Verbrennen 0,0314 Wasser, 0,0804 Kohlensäure und 0,0494 metallisches Silber, d. h. vollkommen die dem buttersauren Silber entsprechenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C ₄	24,62	24,75
H ₇	3,59	3,94
Ag	55,38	55,75
O ₂	16,41	—
	<hr/> 100,00.	

Von den Salzen der Aethymalonsäure wurden folgende untersucht :

Aethymalonsaures Zink, $C_5H_6ZnO_4 + 3H_2O$. — Das äthymalonsaure Zink läßt sich durch Kochen der ziemlich verdünnten wässerigen Lösung der freien Säure mit Zinkcarbonat erhalten. Aus der siedend filtrirten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in farblosen, fast mikroskopisch kleinen, länglich sechsseitigen Tafeln aus. Auch beim Vermischen der concentrirten Ammonsalzlösung mit Zinksulfat setzt es sich in denselben Formeln allmählig ab.

Bei längerem Erhitzen im Luftbade bis auf 150° verliert es nur $2\frac{1}{2}$ Molecule Wasser, denn 0,2430 Grm. gaben 0,0454 H_2O = 18,68 pC., während das Verhältniß $C_5H_6ZnO_4 + 3H_2O : 2\frac{1}{2}H_2O$ 18,07 pC. erfordert. Der Rückstand von 0,1976 Grm. gab bei der Verbrennung 0,0640 Wasser und 0,2142 Kohlensäure und 0,0778 Zinkoxyd.

Daraus berechnet sich die Formel $(C_5H_6ZnO_4)_2 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	29,56	29,56
H_{14}	3,45	3,60
Zn_2	31,52	31,60
O_9	35,47	—

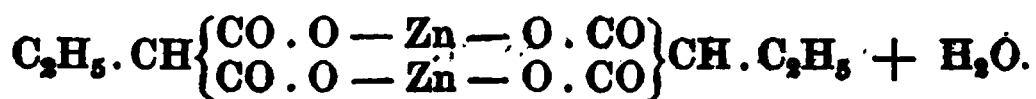
Auf das lufttrockene Salz würden diese Zahlen mit Einschluss des beim Trocknen ausgetriebenen Wassers folgende Resultate ergeben :

	Berechnet	Gefunden
C_5	24,10	24,01
H_{12}	4,82	5,00
Zn	26,10	25,69
O_7	44,98	—

Aethymalonsaures Kupfer, $C_5H_6CuO_4 + 3H_2O$. — Das Kupfersalz wird leicht durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Kupfer und Verdampfen des blauen Filtrats in blaugrünen Tafeln erhalten, welche beim Erwärmen wie das Zinksalz nur gegen $2\frac{1}{2}$ Molecule Krystallwasser verlieren.

0,6060 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,1065 Wasser und hinterließen beim Glühen 0,1930 Kupferoxyd. Das entspricht 17,57 pC. H_2O und 25,44 pC. Kupfer, während die Formel $C_5H_6CuO_4 + 3H_2O$ 25,66 pC. Kupfer verlangt und für $2\frac{1}{2}H_2O$ sich 18,46 pC. berechnen.

Die Zusammensetzung der möglichst entwässerten Salze scheint dafür zu sprechen, dass dieselben nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:



Aethymalonsaures Blei. — Dieses Salz wurde aus der mit Ammon genau gesättigten Lösung der Säure durch essigsaures Blei gefällt, der bei längerem Stehen unter Wasser etwas krystallinisch gewordene Niederschlag wurde gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und verbrannt. Bei höherer Temperatur verlor er fast nichts an Gewicht.

0,2002 Grm. Substanz gaben 0,0347 Wasser und 0,1299 Kohlensäure. Das rückständige Gemenge von Blei und Bleioxyd wurde mit Salpetersäure behandelt, vorsichtig eingedampft, getrocknet und geglüht. Es gab 0,1325 Grm. Bleioxyd. Diese Zahlen stimmen mit den von der Formel $C_5H_6PbO_4$ geforderten überein.

	Berechnet	Gefunden
C_5	17,80	17,70
H_6	1,78	1,90
Pb	61,42	61,44
O_4	19,00	—
	<hr/> 100,00	

Auch die Säure selbst war schon früher einer Verbrennung unterworfen worden und hatte dabei folgende Zahlen geliefert.

0,2452 Grm. der umgeschmolzenen Säure gaben 0,1368 H_2O und 0,4080 CO_2 .

	Berechnet	Gefunden
C_5	45,45	45,38
H_6	6,06	6,20
O_4	48,49	48,42
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Die *Aethymalonsäure* unterscheidet sich also wesentlich von der isomeren Brenzweinsäure durch ihr Zerfallen beim Erhitzen in Buttersäure und Kohlensäure, durch die geringere Löslichkeit ihres Zinksalzes und leichtere Löslichkeit des Kupfersalzes. Ihre Alkalisalze sind krystallisirbar und geben bei Zusatz von Eisenchloridlösung *keinen* Niederschlag, während brenzweinsaure Alkalien mit Eisenchlorid einen rothen klebrigen Niederschlag fallen lassen.

Zürich, im Juli 1872.

Nachschrift. — Vorstehender Bericht über die von mir in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Urech schon im vergangenen Frühjahr ausgeführte Arbeit war bereits niedergeschrieben, als ich durch „eine Bemerkung“ von Markownikoff im zwölften Hefte der diesjährigen Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft S. 564 auf das in einer Correspondenz v. Richter's im siebenten Hefte S. 329 gegebene Referat über die vorläufige Mittheilung der Herren Markownikoff und Tupolew aufmerksam wurde, welche den Gegenstand vorstehender Arbeit betrifft. Die Vollendung der längst begonnenen Untersuchung war dadurch etwas stark verzögert worden, daß Herr Urech für einige Zeit nicht mit mir arbeiten konnte und später seine Hauptaufmerksamkeit auf die Verbindungen des Acetons mit nascenter Blausäure und Cyansäure richtete. Ich glaube gegen die Herren Markownikoff und Tupolew keine Illoyalität zu begehen, wenn ich vorstehende Arbeit dem Drucke übergebe, werde indessen meine Beobachtungen über die aus der Alphabromisobuttersäure entstehende Dimethymalonsäure, da sie noch nicht abgeschlossen sind, in Erwartung der von Markownikoff angekündigten Arbeit zurückbehalten.

J. Wislicenus.

XXI. Ueber Lacturaminsäure und Lactylharnstoff;

von Dr. *Friedrich Urech.*

In der Absicht, die bei dem Aceton beobachtete eigenthümliche Reaction der Anlagerung der Elemente nascenter Blausäure und Cyansäure und Bildung des Acetonylharnstoffs *) auch auf Aldehyd anzuwenden und auf diesem Wege einen *Lactylharnstoff* als unmittelbares Homologes des Hydantoins darzustellen, zog ich es vor, den Körper zunächst auf einem anderen Wege, welcher voraussichtlich nicht so viele Nebenproducte liefern würde, zu bereiten und seine Eigenschaften vorerst festzustellen. Ich benutzte zu diesem Zwecke den von Menschutkin **) zur Darstellung von aromatischen Uraminsäuren und auch von mir zur Umwandlung der Alpha-amidoisobuttersäure in Acetonuraminsäure eingeschlagenen Weg.

Reines Alanin, welches nach der Methode von Strecker aus Aldehydammoniak dargestellt worden war, wurde in das neutrale Sulfat verwandelt und dieses in wässriger Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Kaliumcyanat erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit viel Alkohol versetzt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und der Analyse unterworfen.

I. 0,1362 Grm. gaben beim Verbrennen mit vorgelegtem Kupfer 0,0778 H_2O und 0,1814 CO_2 .

II. 0,4286 Grm. wurden durch Glühen mit Natronkalk zersetzt. Zur Absorption des Ammoniaks wurden 100 CC. Zehntelnormalschwefelsäure vorgelegt und nach geschehener Ueberführung alles Ammons dieselbe mit Zehntelnormalnatron zurücktitirt. Da hierbei von letzterem 36,4 CC. verbraucht,

*) Diese Annalen 164, 255.

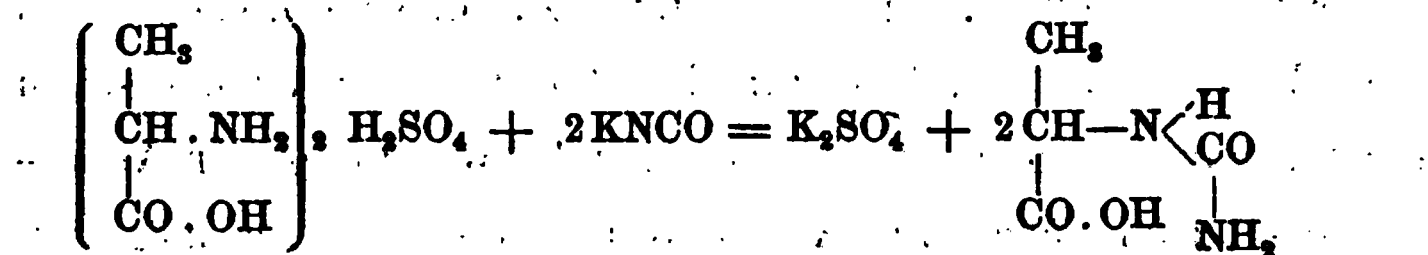
**) Daselbst 158, 83.

wurden, so waren 63,6 CC. Säure durch Ammoniak gesättigt worden. Die in demselben enthaltene Stickstoffmenge betrug also 0,08904 Grm.

Diese Resultate entsprechen durchaus der erwarteten Formel $C_4H_8N_2O_3$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₄	36,36	36,32	—
H ₈	6,08	6,35	—
N ₂	21,21	—	20,77
O ₃	36,35	—	—
	100,00		

Die *Lacturaminsäure*, nach der Gleichung



entstanden, bildet weisse krystallinische Massen von undeutlichen Formen, löst sich nicht gerade leicht in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. Bei 155° schmilzt sie unter Zersetzung.

Von ihren Salzen wurden dargestellt :

Kupferlacturaminat. — Durch Sättigen der Säurelösung mit Kupfercarbonat erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche unter dem Exsiccator zu einer amorphen smaragdgrünen Masse eintrocknet.

Bleilacturaminat $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$. — Die Säurelösung wurde mit überschüssigem Bleicarbonat kochend gesättigt und das Filtrat langsam eingedunstet. Es scheiden sich farblose Krusten des Bleisalzes aus, welche weiterer Reinigung nicht bedürfen.

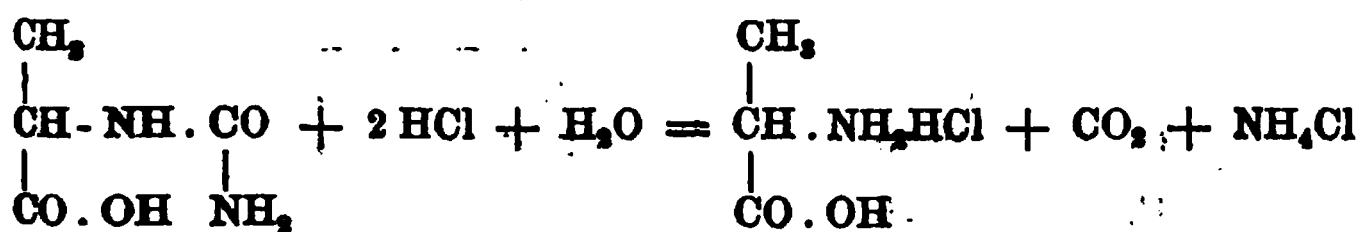
0,2286 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0168 oder 7,35 pC. Wasser. Die Formel $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$ verlangt 7,13 pC.

Der Rest von Trockensubstanz (0,2100 Grm.) ergab bei der mit allen Cautelen ausgeführten Bleibestimmung 0,0928 oder 44,19 pC. Metall, gemäß der Formel $(C_4H_7N_2O_3)_3Pb$, welche 44,13 pC. erfordert.

Silberlacturaminat $C_4H_7N_2O_3Ag$. — Vermischt man eine genau mit Natron neutralisirte nicht zu verdünnte Lösung von Lacturaminsäure mit Silbernitrat, so krystallisirt allmählig das Silbersalz in doppelkeulenförmig oder zu Büscheln verwachsenen Nadeln aus, welche frei von Krystallwasser sind und sich nicht gerade schwer lösen.

0,1006 Grm. verloren im Luftbade nicht an Gewicht. Beim allmählichen Verbrennen hinterließen sie 0,0454 Grm. metallisches Silber oder 45,13 pC. gegenüber dem von der Formel $C_4H_7N_2O_3Ag$ verlangten Gehalte von 45,19 pC.

Spaltung der Lacturaminsäure durch Salzsäure. — Es wurden 0,2664 Grm. der Säure mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre einige Stunden lang auf $150^\circ C$. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure unter Druck. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Platinchlorid eingedampft und der Rückstand mit Aether und Alkohol ausgezogen. Es hinterblieben 0,2094 Grm. Platin aus dem erhaltenen Platinsalmiak, entsprechend 11,15 pC. Stickstoff, d. h. fast genau die Hälfte des Gesamtgehaltes der Säure. Der ätherisch-alkoholische Auszug wurde mit Wasser versetzt, durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit, filtrirt und verdunstet. Ich erhielt auf diese Weise sehr zerfließliches salzsaures Alanin, aus welchem Alanin mit seinen charakteristischen Eigenschaften wieder gewonnen wurde. Die Spaltung findet demnach gemäß der Gleichung



statt. Die dem entsprechende, als Salmiak austretende Stickstoffmenge sollte 10,61 pC., anstatt der gefundenen 11,15 pC. betragen.

Einwirkung erhöhter Temperatur auf Lacturaminsäure.

— Die Lacturaminsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser ganz wie die Acetonyluraminsäure, indem sie in das betreffende Hydantoïn übergeht.

0,7918 Grm. Substanz wurden in einem kleinen Destillirkölbchen mit angeschmolzenem Rohre sehr allmähig im Oelbade bis auf 140° erhitzt, so lange in dem von Zeit zu Zeit getrockneten Rohre sich noch Wasser condensirte. Darauf wurde das Kölbchen äußerlich gereinigt und zeigte nun einen Gewichtsverlust von 0,1010 Grm. Es waren daher 12,76 pC. Wasser oder nahezu ein Molecul (13,64 pC. berechnet) ausgetreten. Kohlensäureentwicklung liefs sich während des langsamen Erhitzens nicht beobachten. Es hinterbleibt im Kölbchen eine zähe hellgelbe Flüssigkeit, welche erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, sofort aber, wenn etwas Wasser hinzugefügt wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol läfst sich der neue Körper leicht rein in blumenkohlartigen Warzen und Krusten erhalten, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich reichlich, in Aether nicht lösen und bei 125° schmelzen. Der Geschmack ist bitterlich, gegen Lackmus verhält sich die Lösung indifferent.

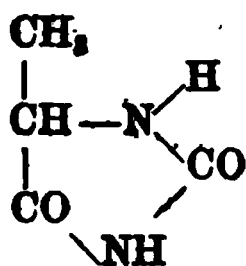
Die Analyse ergab Folgendes :

- I. 0,1603 Grm. Substanz lieferten, mit vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0,0833 Wasser und 0,2490 CO_2 .
- II. 0,1350 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk aus dem erhaltenen Platinsalmiak 0,2345 metallisches Platin.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
O_4	42,10	42,36	—
H_6	5,26	5,77	—
N_2	24,56	—	24,63
O_2	28,08	—	—
	<hr/> 100,00.		

Der Körper ist daher *Lactylharnstoff*, das nächste Homologe des Hydantoins :



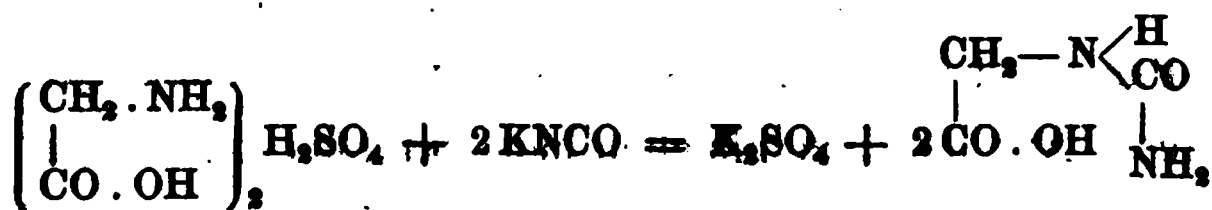
Zürich, Juli 1872.

Nachtrag. Hydantoinsäure durch Einwirkung von nascenter Cyansäure auf Glycocoll (vgl. Heintz, diese Annalen **185**, 65). — Dafs auch die Hydantoinsäure durch Einwirkung von Glycocollsulfat auf Kaliumcyanat entsteht, liefs sich leicht durch einen vor der eben mitgetheilten Arbeit angestellten Versuch beweisen.

Ich behandelte aus etwa 2 Grm. Glycocoll dargestelltes reines Sulfat mit einem geringen Ueberschufs von Kaliumcyanat in erwärmter Lösung, fügte sodann etwa die Hälfte des Volums Alkohol hinzu, filtrirte von dem abgeschiedenen Kaliumsulfat ab und dampfte die Flüssigkeit zur Trockne ein. Der fast amorphe Rückstand wurde noch einige Male in fünfzigprocentigem Weingeist gelöst und das Filtrat verdampft. Die Säure nahm alsdann undeutlich krystallinische Structur an. Sie wurde in überschüssigem Barytwasser gelöst, der Barytüberschufs mit Kohlensäure entfernt und das etwas concentrirte Filtrat mit Alkohol gefällt. Das syrupartig ausfallende Barytsalz wurde noch zwei Mal aus der wässerigen Lösung durch Alkohol abgeschieden, bei 100° getrocknet und der feste Rückstand durch Glühen und Abrauchen von Schwefelsäure über der Asche in Baryumsulfat umgewandelt,

0,2567 Grm. Substanz hinterliessen hierbei 0,1602 Baryumsulfat, entsprechend 0,094238 oder 36,71 pC. Baryum, während die Formel des Baryumhydantoïnates $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3)_2\text{Ba}$ 36,93 pC. Ba verlangt.

Die Bildung der Hydantoinsäure aus Glycocoll geht also auch nach der Gleichung :



vor sich.

J. Wislicenus.

XXII. Ueber eine neue Art von Harnsteinen des Ochsen, lithursaures Magnium ;

von Dr. med. *Giorgio Roster*,

Docent an der medicinischen Facultät zu Florenz.

Ein Thierarzt in Pietrasanta in Toscana machte vor einigen Jahren die Beobachtung, daß in der Umgebung des genannten Ortes die dort allgemein zur Bearbeitung des Feldes verwendeten Ochsen (die gewöhnliche Art, *Bos taurus*) von Zeit zu Zeit mit dem Urin rundliche Concretionen entleerten, deren Aussehen wesentlich von dem bisher beobachteter Harnsteine der Herbivoren abweicht. Herr Dr. med. Linoli, welchem einige dieser Concretionen übergeben worden waren, brachte dieselben vor einiger Zeit in das Laboratorium für pathologische Anatomie in Florenz und übergab sie mir zu näherer Untersuchung. Ich bedaure sehr, in gegenwärtiger erster Mittheilung ausführlichere Angaben über die Entstehung dieser pathologischen Producte noch nicht geben zu können und konnte bisher nur noch in Erfahrung bringen, daß dieselben an schwer arbeitenden Thieren, welche man hauptsächlich mit den saftigen Stengeln von in der Blüthe begriffenem Mais gefüttert hatte, beobachtet worden waren.

Der größte der mir übergebenen Harnsteine wog 1,02 Grm. bei einer Länge von 25 MM. und einer Dicke von 8 MM., der kleinste war 6 MM. lang, 5 MM. dick und wog 0,15 Grm. Sie sind sehr leicht, schwimmen indessen auf Wasser nicht. Ihre Farbe ist ein helles Strohgelb von zuweilen graulicher Nüance. Auf den Bruchflächen bemerkt man keine Schichtung, aber deutlich krystallinische Structur. Zwischen den Fingern lassen sie sich nicht zerdrücken, sehr leicht aber im Mörser pulverisiren.

Betrachtet man das Pulver oder kleine Fragmente unter dem Mikroscope, so bemerkt man bald feinere, bald dickere lange durchsichtige Prismen, deren Enden durch zwei Flächen, ähnlich wie an Hippursäurekrystallen, gebildet werden.

Einige vorläufige Versuche zeigten, daß diese Harnsteine fast vollkommen aus dem Magnesiumsalze einer stickstoffhaltigen organischen Säure bestehen, welches in heißem Wasser löslich ist. Daneben tritt spurweise noch Calciumcarbonat und etwas schleimige Materie auf.

Zur näheren Untersuchung mußte das Magnesiumsalz in reinem Zustande dargestellt werden, was ohne jede Schwierigkeit durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gelingt. Das Pulver der Concretionen löst sich nahe bei dem Kochpunkte des Wassers in ziemlicher Menge auf; die kochend filtrirte klare Flüssigkeit scheidet beim Erkalten einen schneeweissen, seideglänzenden, schön krystallinischen lockeren Niederschlag ab. Mit unbewaffnetem Auge schon deutlich erkennbar, erschienen die Krystalle bei schwacher Vergrößerung durch das Mikroskop als durchsichtige klinorhombische Prismen mit je zwei zuspitzenden Flächen an den Enden. Feine Nadeln traten seltener auf. Aus den Mutterlaugen konnten durch Verdunstung noch geringe Mengen derselben Krystalle erhalten werden. Auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde das Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

In Alkohol und Aether ist es vollkommen unlöslich. Auf dem Platinblech erhitzt schwärzt es sich, schmilzt, verbrennt fast ohne Flammenentwicklung und verbreitet dabei den charakteristischen Geruch des verbrennenden Zuckers. Der zuerst hieraus gezogene Schluss, die Substanz sei stickstofffrei, stellte sich als ein falscher heraus, da das Salz beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak entwickelte, während beim Kochen mit Kalilauge keine Spur des letzteren bemerkt wer-

den konnte. Die beim Verbrennen zurückbleibende Asche war sehr leicht und bestand nur aus Magniumoxyd. Ein Schwefelgehalt war nicht nachweisbar.

Die Elementaranalyse bei 100° getrockneter Substanz ergab folgende Resultate:

- I. 0,1355 Grm gaben bei der Verbrennung 0,2430 CO₂ und hinterließen 0,0085 MgO.
- II. 0,1692 Grm. lieferten 0,0770 H₂O und 0,3052 CO₂.
- III. 0,1446 Grm. lieferten 0,0648 H₂O, 0,2619 CO₂ und 0,0082 MgO.
- IV. 0,1980 Grm. Substanz, mit Natronkalk geglüht, lieferten 0,1170 Platinsalmiak.
- V. Aus einem Rest von 0,0630 Grm. wurden 0,0370 Platinsalmiak erhalten.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Magniumsalz die Formel C₂₉H₃₆N₂MgO₁₇ oder C₃₀H₃₆N₂MgO₁₈, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu welcher ich ausdrücklich bemerke, daß die angewendeten Substanzen von verschiedenen Darstellungen und verschiedenen Harnsteinen stammten.

				Gefunden					
Berechnet für				I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
C ₂₉	49,15	C ₃₀	48,91	48,90	49,19	49,40	—	—	49,13
H ₃₆	5,09	H ₃₆	4,89	—	5,06	4,98	—	—	5,02
N ₂	3,95	N ₂	3,81	—	—	—	3,71	3,68	3,70
Mg	3,39	Mg	3,26	3,76	—	3,40	—	—	3,58
O ₁₇	38,42	O ₁₈	39,13	—	—	—	—	—	38,57

Im Allgemeinen stimmen die gefundenen Werthe etwas näher mit der ersteren Formel überein; da sie jedoch von der zweiten nur im Sauerstoffgehalte, welcher ja nicht direct bestimmt wird, etwas stärker abweichen, so hat letztere mindestens dieselbe, wenn nicht sogar größere Berechtigung.

Als ein Theil des Magniumsalzes in warm gesättigter wässriger Lösung mit Salzsäure angesäuert und sich selbst überlassen wurde, schieden sich beim Erkalten schneeweisse seideglänzende feine Nadeln der Säure aus, welche bei 200° schmolzen, nach jedesmal erneutem Umkrystallisiren aber die

Schmelzpunkte $205-204,5^{\circ}$ - $204,5^{\circ}$ zeigten. Die neue Säure ist in siedendem Wasser ziemlich, in siedendem Alkohol leicht löslich, bedeutend schwerer in den kalten Flüssigkeiten.

Leider war bei den beschriebenen Versuchen das geringe, mir vorläufig zur Disposition stehende Material aufgebraucht. Sobald mir die von Herrn Dr. Linoli in Aussicht gestellte weitere Sendung zugeht, werde ich die Säure analysiren und Spaltungsversuche mit ihr anstellen. Nach der Analyse ihres Magnesiumsalzes sollte ihr eine der Formeln $C_{29}H_{38}N_2O_{17}$ oder $C_{30}H_{38}N_2O_{18}$, im letzteren Falle wahrscheinlich $C_{15}H_{19}NO_9$ zukommen.

Die neue Säure mag als *Lithursäure* bezeichnet werden; die Concretionen bestehen demnach aus *lithursaurem Magnium*.

Zürich, August 1872.

Ueber das Aethyltrimethylmethan, ein isomeres Hexan;

von W. Gorjainow *).

Dieser Kohlenwasserstoff wurde mittelst desselben Verfahrens erhalten, durch welches Lwow **) das Tetramethylmethan darstellte. Jeder Tropfen Zinkäthyl, den man zu tertiärem Butyljodür bringt, bewirkt lebhafte Reaction und Wärmenentbindung. Das Zinkäthyl scheint hier energischer zu wirken als Zinkmethyl, während in den meisten anderen Fällen letzteres sich wirksamer zeigt. Die Dämpfe des bei der Reaction

*) Aus d. Bulletin de l'acad. imp. de sc. de St. Pétersbourg 18, 75 mitgetheilt.

**) Zeitschrift für Chemie f. 1870, 520.

gebildeten Kohlenwasserstoffs wurden zuerst durch Salzsäure geleitet, um mitgerissenes Zinkäthyl zurückzuhalten und dann in einer mit Alkohol gefüllten stark abgekühlten Flasche aufgefangen.

Nach Zusatz von Wasser wurde aus der alkoholischen Lösung der Kohlenwasserstoff abdestillirt; das übergegangene farblose Oel wurde mit Brom behandelt, nach Entfernung des Bromüberschusses mittelst Alkali rectificirt und eine Zeit lang im Wasserbad mit Natrium digerirt.

Nach dieser Reinigung destillirte der Kohlenwasserstoff größtentheils bei 43 bis 48°.

0,1040 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei
0,3190 Kohlensäure und 0,1520 Wasser.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für C_6H_{14}
C	83,65	83,72
H	16,34	16,28
	99,99	100,00.

Die Dampfdichte wurde nach Hofmann's Methode bestimmt.

Gewicht der Substanz . . . 0,0820 Grm.

Volum derselben bei 100° . . . 100,4 CC.

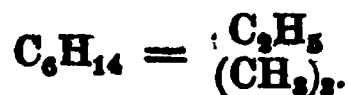
Barometerstand bei 21° . . . 757,7 MM.

Quecksilbersäule bei 40° . . . 533,4 MM.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die

	Gefunden	Berechnet
Dampfdichte bezogen auf Luft	2,917	2,975
Dampfdichte bezogen auf Wasserstoff	42,15	42,00.

Nach diesen Daten und nach seiner Bildungsweise kommt dem neuen Kohlenwasserstoff die Formel zu :



Aus Professor Butlerow's Laboratorium, 28. April
(10. Mai) 1872.

Zur Kenntniss der normalen Butylverbindungen und des Valeriansäureäthers; von *Ad. Lieben* und *A. Rossi* *).

(Eingelaufen den 6. September 1872.)

Obwohl wir gleich nach der Entdeckung des normalen Butylalkohols **) auch eine Anzahl seiner Derivate dargestellt und beschrieben haben, schien es uns doch von Interesse, diese Kenntniss noch zu erweitern und namentlich solche Butylverbindungen zu untersuchen, die zur leichten Unterscheidung der normalen Butylverbindungen von den isomeren geeignet sind. Den charakteristischsten Unterschied zwischen diesen und jenen haben wir in der Verschiedenheit des Siedepunktes gefunden. Es liess sich daher erwarten, dass solche Verbindungen, welche die Butylgruppe zwei oder drei Mal im Molecul enthalten, einen noch beträchtlich gröfseren Unterschied im Siedepunkt gegen die isomeren Verbindungen zeigen und daher in künftigen Untersuchungen selbst bei flüchtiger Beobachtung und bei Anwendung ungenauer Thermometer ganz vorzugsweise sich eignen würden, die Normalverbindungen als solche zu charakterisiren und von den isomeren zu unter-

*) Diese und die hier folgenden Arbeiten wurden im Studienjahre 1870/71 im Universitätslaboratorium von Turin ausgeführt und Anfang Juli 1871 beendet, wo ich Turin verlies. Blofs durch meine Uebersiedlung an die Prager Universität und die vielfachen Geschäfte, die sich mir beim Antritt der neuen Stellung anhäufte, wurde ich an der Zusammenfassung und Veröffentlichung dieser vor mehr als Jahresfrist beendeten und in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 757 bereits angezeigten Arbeiten verhindert. Uebrigens wurden die in der Zwischenzeit erschienenen einschlägigen Arbeiten wenn nicht im Text, doch in Anmerkungen erwähnt.

**) Compt. rend. 68, 1561 und ausführlicher diese Annalen 158, 137.

scheiden. Dabei schien es uns wünschenswerth, Verbindungen auszusuchen, die keinen allzuhohen Siedepunkt haben, da bekanntlich Siedepunkte, die über 200 oder 250° liegen, sich viel schwieriger genau bestimmen lassen, als niedriger gelegene.

Wir haben zu diesem Zweck den Butyläther, das Butylcarbonat und das Tributylamin genauer untersucht und schliessen hier noch unsere Beobachtungen über Butylschwefelsäure an. Auch haben wir zur Ergänzung des früher über normale Valeriansäure von uns Mitgetheilten *) noch den Aether der normalen (aus normalem Butylcyanür bereiteten) Valeriansäure dargestellt, lediglich deshalb, weil es uns interessant schien zu ermitteln, ob der auffallend hohe Siedepunkt, den wir für die normale Valeriansäure beobachtet haben, sich auch bei ihrem Aether, verglichen mit dem Siedepunkt des gewöhnlichen Valeriansäureäthers, wiederfinden würde.

Butyläther. — Zur Darstellung des Butyläthers liessen wir Jodbutyl ein Mal auf Natriumbutylat, das noch von überschüssigem Alkohol durchtränkt war, ein ander Mal auf trockenes weisses Natriumbutylat, das zuvor durch starkes Erhitzen im Oelbade im Wasserstoffstrom von überschüssigem Butylalkohol befreit worden war, einwirken. Beide Male fand in der Kälte keine merkliche Einwirkung statt; sie vollzog sich aber unter Entwicklung von Butylen, als das Kölbchen am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt wurde. Das Butylen verdankt wahrscheinlich seine Entstehung einer secundären Reaction, die gemäfs folgender Gleichung verläuft :



Wir haben übrigens in ganz analoger Weise schon früher die Entwicklung von Butylen als Nebenproduct bei der ganz

*) Diese Annalen 159, 58.

ähnlichen Bereitung von Butyläthyläther *), sowie die Entwicklung von Aethylen bei der Einwirkung von Jodäthyl **) auf alkoholisches Kali nachgewiesen.

Die Reingewinnung des Butyläthers wird durch die Gegenwart des Butylalkohols, der ihn verunreinigt, erschwert. Durch wiederholte Destillation des Productes über metallisches Natrium, bis dieses keine Einwirkung mehr zeigt, kann jedoch diese Schwierigkeit überwunden werden. Die Analyse des Butyläthers gab die folgenden Resultate, die mit der Formel $(C_4H_9)_2O$ übereinstimmen.

0,2801 Grm. gaben 0,7528 CO_2 und 0,3502 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73,3	73,84
Wasserstoff	13,89	13,85
Sauerstoff	—	12,31.

Der für Verschiebung der Fundamentalpunkte des Thermometers und für Calibration corrigirte Siedepunkt des normalen Butyläthers wurde bei $140,5^\circ$ bei dem auf 0° reducirten Barometerstand 741,5 MM. gefunden (dabei der Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Die Bestimmung des specifischen Gewichts bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen ergab :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,784	0,7685	0,7555.

Butylcarbonat. — Zur Darstellung desselben wurde normales Jodbutyl in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen mit trockenem Silbercarbonat gekocht, wobei sich Kohlensäure und wenig eines brennbaren Gases (Butylen) entwickelte. Das abdestillirte Product wurde nochmals mit Silbercarbonat gekocht, davon abdestillirt und zuletzt der fractionirten Destil-

*) Diese Annalen 159, 164.

**) Daselbst 159, 166.

lation unterworfen, wobei der Siedepunkt von 110 bis 205° stieg. Es gelang ohne Schwierigkeit, das höchst siedende Product (Butylcarbonat) von den flüchtigeren Substanzen, die es begleiten, zu trennen. Die Analyse der Fraction vom höchsten Siedepunkt führte zur Formel $(C_4H_9)_2CO_2$ des Butylcarbonats,

0,4599 Grm. Substanz gaben 1,0377 CO_2 und 0,4264 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	61,54	62,07
Wasserstoff	10,30	10,34
Sauerstoff	—	27,59.

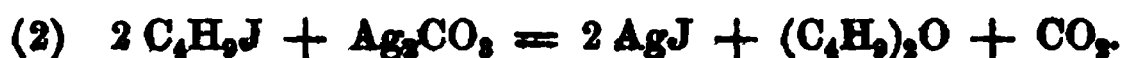
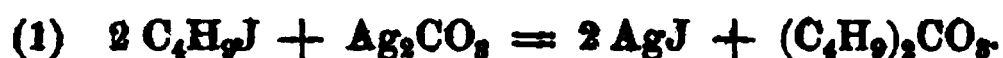
Der corrigirte Siedepunkt des Butylcarbonats wurde bei 207° unter dem auf 0° reducirten Druck 740 MM. gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 6° betrug. Wurtz giebt den Siedepunkt des Gährungsbutylcarbonats bei 190° an. Der Unterschied im Siedepunkt zwischen den beiden isomeren Verbindungen ist also hier, wie wir erwartet hatten, ziemlich beträchtlich, circa doppelt so groß, als bei den meisten anderen Butylverbindungen, die die Gruppe C_4H_9 nur einmal enthalten.

Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurden folgende Werthe erhalten :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,9407	0,9244	0,9111.

Unter den schon erwähnten flüchtigeren Producten, die zugleich mit Butylcarbonat erhalten werden, ist die bei 140° siedende Fraction die bei weitem bedeutendste. Sie besteht, wie schon der Siedepunkt und Geruch andeuteten und wie durch die Analyse bestätigt wurde, aus *Butyläther*. Nebenbei scheint auch etwas Butylalkohol sich gebildet zu haben. Man könnte demnach die Einwirkung von Jodbutyl auf Silbercarbonat durch die folgenden Gleichungen ausdrücken; von

denen jedoch die (3) nur in verhältnißmäßig kleinem Maßstab sich realisirt :



Tributylamin. — Wir haben zur Darstellung des reinen Tributylamins die Gemenge von Butyl-, Dibutyl- und Tributylamin benutzt, die, wie wir bereits angegeben haben *), als Nebenproduct bei der Darstellung der normalen Valeriansäure aus rohem Cyanbutyl erhalten werden. Wir haben nämlich dort Chlor-, Brom- oder Jodbutyl auf Cyankalium bei Gegenwart von Alkohol einwirken lassen, dann durch Kochen mit Kali das Cyanbutyl in valeriansaures Kali verwandelt und den Alkohol abdestillirt. Dieser abdestillirte Alkohol, welcher Ammoniak und wohl auch Butylamin enthielt, das einer Verunreinigung des Cyankaliums mit cyansaurem Kali leicht seine Entstehung verdanken kann, wurde immer wieder für dieselbe Operation bei der Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodbutyl auf Cyankalium und der darauf folgenden Zersetzung mit Kali in Anwendung gebracht. Es mußten sich daher in diesem Alkohol allmählig die durch Wechselwirkung von Brombutyl und Ammoniak oder Butylamin entstehenden Alkaloide anhäufen. Um sie daraus zu gewinnen, genügte es, die abdestillirte alkoholische Lösung mit Salzsäure anzusäuern, den Alkohol durch Destillation zu entfernen und nun im Destillationsrückstand durch starken Alkohol die Chlorhydrate der Alkaloide vom Chlorammonium zu trennen. Durch Erhitzen mit Kalk werden die Alkaloide in Freiheit gesetzt. Das so erhaltene Gemenge der primären, secundären und tertiären Base wurde nun mit normalem Jodbutyl und Alkohol in Glasröhren eingeschmolzen

*) Diese Annalen 153, 173.

und durch circa 2 Tage auf 110° erhitzt. Als dann der Alkohol abdestillirt wurde, blieb ein dunkles Oel zurück, das sich in Wasser wie auch in Säuren nur unvollständig und langsam löste. Wir liefsen es mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler kochen, wobei sich viel Jodkalium bildete und drei Flüssigkeitsschichten entstanden. Zunächst über der zu unterst befindlichen wässerigen Lösung lagerte eine braune Schicht, die beim Erkalten fest wurde (Tetrabutylammoniumjodür), und darüber stand als oberste Schicht ein klares hellgelbes Oel (Tributylamin), das einfach durch Abgiefsen getrennt werden konnte. Die erstarrte mittlere Flüssigkeitsschicht erwies sich als leicht löslich in heissem Wasser, wobei sie übrigens erst schmilzt, und konnte dann aus der wässerigen Lösung in weissen Krystallblättchen erhalten werden, die zwischen Papier ausgepresst wurden und sich nicht hygroscopisch zeigten; sie sind auch in Alkohol löslich. Eine Jodbestimmung gab folgendes Resultat :

0,592 Grm. der krystallinischen Substanz lieferten 0,3795 AgJ, woraus man 34,64 pC. Jod berechnet.

Dies stimmt mit der Formel $(C_4H_9)_4NJ$ des *Tetrabutylammoniumjodürs*, welches 34,42 pC. Jod verlangt. Für die Richtigkeit dieser Interpretation spricht auch der Umstand, dafs das untersuchte Jodür durch siedende Kalilauge nicht angegriffen worden war, während es durch feuchtes Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt wird.

Das früher erwähnte, von dem festen Jodür abgegossene hellgelbe Oel wurde destillirt, dann einige Tage mit festem Kali stehen gelassen, davon abfiltrirt und wiederholter fractionirter Destillation unterworfen. Es bestand fast nur aus *Tributylamin*, doch konnte kein vollkommen constanter Siedepunkt erhalten werden. Die Analyse gab folgendes, der Formel $(C_4H_9)_3N$ entsprechendes Resultat :

0,3735 Grm. gaben 1,0631 CO_2 und 0,4887 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	77,63	77,84
Wasserstoff	14,54	14,59
Stickstoff	—	7,57

Der Siedepunkt des Tributylamins wurde bei 740 MM. Druck bei 211 bis 215° gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 6,4° betrug. Es stimmt dies mit unserer früheren Angabe 208° (uncorrigirt) überein. Der Siedepunkt des Gährungsbutylamins wurde kürzlich von Reimer *) bei 177 bis 180° (wahrscheinlich uncorrigirt) gefunden, liegt sonach circa 30° unter dem des normalen Tributylamins; die grofse Differenz erklärt sich daraus, dafs die Molecule dieser Verbindungen drei Butylgruppen enthalten. Als bemerkenswerth für die Charakteristik der normalen und der Gährungsbutylamine ist noch hervorzuheben, dafs es Reimer nicht gelungen ist, Gährungstetrabutylammoniumverbindungen darzustellen, während die oben erwähnte normale Verbindung ohne Schwierigkeit zu erhalten ist.

Das normale Tributylamin bildet mit Salzsäure, in der es sich leicht löst, weifse Nebel ähnlich wie Ammoniak. Es giebt mit salpetersaurem Silber einen braunen, mit Alaun einen farblosen gelatinösen, mit Eisenchlorid einen braungelben, mit Zinksulfat einen weifsen, mit Mangansulfat einen weifsen, mit salpetersaurem Kobalt einen grünen, mit schwefelsaurem Nickel einen gelblichen, mit schwefelsaurem Kupfer einen blauen Niederschlag, der jedoch beim Kochen nicht schwarz wurde (vielleicht ein basisches Salz, da Ueberschufs von Kupfersulfat zugegen war). Aetzkali oder Ammoniak fällen das Tributylamin als ölige Flüssigkeit aus seinen Salzen. Ueber das Tri-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 757.

butylaminchloroplatinat haben wir schon früher berichtet *). Für das specifische Gewicht des Tributylamins bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurden die folgenden Werthe erhalten:

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,791	0,7782	0,7677.

Butylätherschwefelsäure. — Bei der Bereitung dieser Säure gab uns das folgende Verfahren das relativ günstigste Resultat. In durch eiskaltes Wasser gekühlten Butylalkohol liessen wir unter beständigem Umschütteln tropfenweise ein nur wenig kleineres Volum concentrirter Schwefelsäure allmählig einfließen. Das kaum gelblich gefärbte Product blieb 24 Stunden stehen und wurde dann vorsichtig portionenweise, um Temperaturerhöhung zu vermeiden, in eine grössere Wassermenge gegossen. Die etwas trübe und schwach alkoholisch riechende Flüssigkeit wurde dann mit Barytwasser schwach übersättigt und nach dem Durchleiten von Kohlensäure und Filtration bei gelinder Wärme abgedampft. Der Salzurückstand wurde nochmals in warmem Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt. Beim Concentriren schied sie breite, glänzende, biegsame Krystallblättchen von butylätherschwefelsaurem Baryt aus, die sich etwas fettartig anfühlen und selbst in kaltem Wasser, mehr noch in warmem Wasser sehr löslich sind. Diese Krystalle, durch Pressen zwischen Papier getrocknet, enthalten noch 1 Mol. Krystallwasser, das sie im Vacuum über Schwefelsäure vollständig verlieren. Das im Vacuum getrocknete Salz kann ohne merkliche Veränderung auf 60° erhitzt werden, zersetzt sich aber unter Bräunung beim Erhitzen auf 100°.

1,738 Grm. des wohl ausgepressten Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0677 H₂O und lieferten mit Schwefelsäure geglüht 0,8793 BaSO₄

*) Diese Annalen **158**, 175.

0,8955 Grm. des ausgepressten Salzes mit Schwefelsäure gegläht gaben 0,4505 BaSO₄.

Diese Resultate führen für die analysirten Krystalle zur Formel Ba(SO₄C₄H₉)₂ + H₂O, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

In 100 Theilen :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Baryum	29,74	29,58	29,72
Krystallwasser	3,89	—	3,90.

Normales Aethylvalerat. — Dieser Aether wurde durch Mischen von normaler Valeriansäure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, wobei starke Erwärmung, doch keine Färbung eintrat. Nachdem man zur vollständigeren Beendigung der Reaction das Gemenge einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur hatte stehen lassen, wurde der entstandene Valeriansäureäther mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei man fast sogleich zu einem Product von constantem Siedepunkt gelangte. Die Analyse desselben führte zur Formel C₂H₅ · C₅H₉O₂.

0,3325 Grm. gaben 0,7822 CO₂ und 0,3264 H₂O.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	64,16	64,61
Wasserstoff	10,91	10,77
Sauerstoff	—	24,62.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Normalvaleriansäureäthers mit Beziehung auf Wasser von gleichen Temperaturen gab folgende Resultate :

Temperatur	0°.	20°	40°
Spec. Gewicht.	0,894	0,8765	0,8616.

Der Siedepunkt des normalen Aethylvalerats wurde unter dem auf 0° reducirten Druck 736,5 MM. bei 144,6° gefunden, wobei die berücksichtigte Correction für den herausragenden

Quecksilberfaden $1,9^{\circ}$ betrug. Er liegt daher um circa 10° höher als der Siedepunkt des Aethers der gewöhnlichen Valeriansäure, der meist bei 133° , kürzlich von Frankland und Duppa (für Isopropacetsäureäther) bei 134 bis 135° angegeben wird. Ein ähnlicher Unterschied im Siedepunkt findet zwischen normaler und gewöhnlicher Valeriansäure statt.

Zur Kenntniss der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure; von *Denselben*.

Wir haben Darstellung, spec. Gewicht und Siedepunkt der normalen Capronsäure (aus normalem Cyanamyl) bereits früher angegeben *), hier wollen wir zu ihrer besseren Charakterisirung noch Einiges über ihre Verbindungen (Calcium-, Baryumsalz und Aether) mittheilen, und schliesen Beobachtungen über die entsprechenden Verbindungen der gewöhnlichen Capronsäure (aus gewöhnlichem Cyanamyl) an, die wir untersucht haben, um eine Vergleichung zu ermöglichen.

Normales Calciumcapronat. — Die Säure wurde mit Kalkmilch übersättigt, die Lösung nach längerer Digestion unter beständigem Umrühren abfiltrirt und das alkalische Filtrat mit Oxalsäure versetzt, bis die Flüssigkeit ganz schwach sauer war. Man filtrirte nun und überliess das Filtrat der Verdunstung über Schwefelsäure im leeren Raum bis zur reichlichen Abscheidung von Krystallen. Für die Analyse wurden die langen prismatischen, sehr dünnen glänzenden

*) Diese Annalen 159, 75.

Krystallblättchen zwischen Filtrirpapier ausgepresst, gepulvert und wieder ausgepresst.

Im Vacuum über Schwefelsäure verlor das Krystallpulver nach 17 Stunden nichts von seinem Gewicht. 0,8201 Grm. auf 95°, dann auf 100° erhitzt hinterließen 0,3022 Salz, indem sie 0,0179 d. i. 5,59 pC. Wasser verloren; mit Schwefelsäure behandelt und geglüht lieferten sie 0,1516 Grm. CaSO_4 , woraus sich für die ursprünglichen Krystalle ein Gehalt von 13,93 pC. Calcium berechnet.

Diese Resultate führen zur Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}^*)$, welche 13,89 pC. Calcium und 6,25 pC. Wasser verlangt.

*) Es verdient bemerkt zu werden, daß die Kalksalze der normalen Säuren (mit Ausnahme der Ameisensäure) alle mit 1 Mol. Wasser krystallisiren, welches sie schon bei 100° abgeben. Für die normale Valeriansäure haben wir dies schon früher nachgewiesen. Ich veranlaßte Herrn Barone in meinem Laboratorium das Kalksalz der Gährungsbuttersäure zu analysiren, und zwar sowohl das bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunsten der Lösung im leeren Raum auskrystallisirte, als das in der Wärme ausgeschiedene Salz.

1,374 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirten, dann zwischen Papier ausgepressten Salzes verloren bei 100° 0,106, d. i. 7,71 pC. Wasser. 0,231 Grm. desselben, aber bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,145 CaSO_4 , enthalten daher 18,46 pC. Calcium.

0,555 Grm. des in der Wärme ausgeschiedenen und zwischen Papier ausgepressten Salzes verloren bei 100° 0,043, d. i. 7,75 pC. Wasser. 0,531 Grm. desselben aber bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,339 CaSO_4 , enthalten somit 18,77 pC. Calcium.

Aus Herrn Barone's Analysen folgt, daß das in der Wärme und das in der Kälte auskrystallisirte Calciumbutyrat dieselbe Zusammensetzung hat, nämlich $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, welche Formel 7,76 pC. Wasser verlangt. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserfrei; es enthält nach der Theorie 18,69 pC. Calcium. Diese (schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 758 angezeigten) Resultate über den Krystallwassergehalt des buttersauren Kalks stehen im Widerspruch mit den seither veröffentlichten Angaben Linnemann's (diese Annalen

Die Ursache der nicht ganz genauen Wasserbestimmung liegt wahrscheinlich nur an der wiederholt beobachteten Eigenschaft des bei 100° getrockneten Salzes, an der Luft begierig Wasser anzuziehen.

160, 230 und **161**, 177), dagegen in Uebereinstimmung mit den Analysen von Grünzweig (diese Annalen **162**, 203).

Auch der propionsaure Kalk krystallisirt nach Wrightson mit 1 Mol. Krystallwasser, das er bei 100° abgibt.

Die Kalksalze der isomeren Säuren zeigen eine andere Zusammensetzung. Die Krystalle des isobuttersauren Kalks enthalten nach Markownikoff 5 H₂O. Das Kalksalz der gewöhnlichen (durch Oxydation aus Gährungsamylalkohol bereiteten) Valeriansäure wurde gleichfalls von Herrn Barone analysirt. Er fand für das bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunsten der Lösung auskrystallisirte Salz die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

0,44 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,077, d. i. 17,5 pC. Wasser.

0,418 Grm. verloren bei 100° 0,075, d. i. 17,94 pC. Wasser.

0,363 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,203 CaSO₄, enthalten also 16,45 pC. Calcium.

0,343 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,193 CaSO₄, enthalten somit 16,55 pC. Calcium.

Die Theorie fordert für obige Formel 18,24 pC. Wasser, für das wasserfreie Salz einen Gehalt von 16,53 pC. Calcium.

Das krystallisirte Calciumvalerat erscheint in seideglänzenden, sehr dünnen, zu Bündeln vereinigten Nadeln, welche beim Liegen an der Luft etwas Wasser verlieren, daher leicht etwas zu wenig Wasser darin gefunden wird. Das in der Wärme ausgeschiedene Salz pflegt mehr oder minder basisches Salz zu enthalten. Dieselbe sehr starke Tendenz zur Bildung basischer Salze haben wir auch bei der normalen Valeriansäure (diese Annalen **159**, 64) beobachtet, während sie bei der Gährungsbuttersäure viel weniger stark ist. Wenn man z. B. eine kalt gesättigte Lösung von buttersaurem Kalk in eine Röhre einschmilzt, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge gegen 70° am Beträchtlichsten wird, bei höherer Temperatur wieder abnimmt, aber bei Siedehitze und selbst bei 110° nicht mehr ganz verschwindet, dagegen bei vollständigem Erkalten sich *wieder ganz auflöst*. Damit steht die weitere Beobachtung in Uebereinstimmung, daß eine siedend gesättigte Lösung beim allmäligen Abkühlen Krystalle ausscheidet, daß aber, wenn die

Die Löslichkeitsbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß die durch Verdunsten erhaltene gesättigte Lösung des Calciumsalzes sammt den reichlich darin abgeschiedenen Krystallen in ein großes Wasserbehältniß gebracht und bei der constanten Temperatur von $18,5^{\circ}$ mehrere Tage stehen gelassen wurde. Ein Theil der bei $18,5^{\circ}$ gesättigten Lösung wurde dann rasch abfiltrirt, gewogen, im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet und schließlic der Rückstand bei 100° getrocknet.

23,5848 Grm. der gesättigten Lösung hinterließen 0,6292 Grm. bei 100° trockenes Salz, somit enthalten 100 Th. einer bei $18,5^{\circ}$ gesättigten Lösung 2,6676 Th. wasserfreies Salz. Da beim vollständigen Abdunsten und Trocknen leicht etwas basisches Salz entsteht, so wurde zur Controle der Calciumgehalt des Rückstandes bestimmt und daraus der Gehalt der gesättigten Lösung an neutralem Salz berechnet. Auf diese Weise fand man, daß 100 Th. der bei $18,5^{\circ}$ gesättigten Lösung 2,707 wasserfreies Calciumcapronat enthalten, was mit der obigen Bestimmung hinlänglich übereinstimmt, aber genauer sein dürfte.

Die Löslichkeit des normalcapronsäuren Kalks in Wasser scheint durch die Temperatur nur wenig beeinflusst zu werden, doch löst sich in siedendem Wasser etwas mehr als in kaltem.

Normales Baryumcapronat. — Es wurde durch Uebersättigen der Säure mit Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mittelst Schwefelsäure und Abdunsten der filtrirten

Flüssigkeit die gewöhnliche Temperatur angenommen hat, der Niederschlag wieder vollständig verschwindet. Die von der Temperatur abhängigen Erscheinungen der Löslichkeit werden also hier nicht durch das Auftreten unlöslicher basischer Salze beeinflusst, wie dies beim valeriansäuren Kalk der Fall ist.

Lieben.

Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure bis zu reichlicher Krystallabscheidung dargestellt. Die Krystalle waren übrigens sehr undeutlich. Das Salz schied sich in Form weißer, aus radialen Fasern bestehender Kugeln aus. Es wurde für die Analyse zwischen Papier ausgepresst, gepulvert und wieder ausgepresst.

0,8258 Grm. verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0055, d. i. 1,69 pC.

Wasser. Wir halten diesen kleinen Wassergehalt nicht für Krystallwasser, sondern für mechanisch anhängende Feuchtigkeit. Man müßte sonst die wenig wahrscheinliche Formel $3\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ annehmen, welche 1,61 pC. Wasser verlangt. Der oben beim Trocknen bei 100° gebliebene Salzurückstand von 0,3198 Grm. erwies sich als wasserfreies neutrales Salz, denn er gab bei Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen 0,2032 BaSO_4 , enthält also 37,36 pC. Baryum. Die Theorie verlangt 37,33 pC. Baryum für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$.

Die Löslichkeit des Baryumsalzes wurde genau in derselben Weise wie oben beim Calciumsalz bestimmt.

25,6678 Grm. der bei $18,5^{\circ}$ gesättigten Lösung hinterließen beim Verdunsten im leeren Raum und darauf folgendes Trocknen bei 100° 2,1601 wasserfreies Salz. Da indeß das Salz etwas basisch geworden war, so wurde eine Baryumbestimmung mit dem Rückstand vorgenommen und daraus der Gehalt der obigen Menge gesättigter Lösung an neutralem Salz berechnet; in dieser Weise ergab er sich zu 2,1809 Grm.

Aus der ersten (directen) Bestimmung leitet man ab, daß 100 Th. einer bei $18,5^{\circ}$ gesättigten Lösung 8,4156 Th., aus der zweiten richtigeren Bestimmung, daß sie 8,4967 Th. wasserfreies Baryumcapronat enthalten.

Das Baryumsalz ist in heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, daher eine heiß gesättigte Lösung beim Erkalten einen reichlichen, gleichsam aus kleinen Federbüscheln bestehenden Niederschlag abscheidet.

Normales Aethylcapronat. — Zur Darstellung dieses Aethers wurden 10 Grm. reine normale Capronsäure, 10 Grm. Alkohol zu 99 pC. und 5 Grm. Schwefelsäure gemengt, wobei starke Erwärmung, doch keine Färbung eintrat und sich

zwei Schichten bildeten. Man liefs einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wurde die obere Schicht erst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wo alsbald ein reines Product erhalten wurde. Die Analyse führte zur Formel des Capronsäureäthers $C_2H_5 \cdot C_6H_{11}O_2$.

0,279 Grm. gaben 0,6815 CO_2 und 0,2815 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66,61	66,67
Wasserstoff	11,20	11,11
Sauerstoff	—	22,22.

Der Siedepunkt des normalen Aethylcapronats liegt bei 165,5 bis 166° bei auf 0° reducirtem Barometerstand 735,8 MM., wobei die für den herausragenden Quecksilberfaden berücksichtigte Correction 3,1° betrug. Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,8898	0,8732	0,8594.

Um eine genaue Vergleichung möglich zu machen, haben wir die den eben beschriebenen entsprechenden Verbindungen der gewöhnlichen Capronsäure, die aus Gährungsamylalkohol durch Ueberführen in Chloramyl, dann Cyanamyl bereitet worden war, dargestellt. Die ganz in derselben Weise erhaltenen Verbindungen gleichen im Aussehen denen der normalen Säure in hohem Mafse; so wie dort wurde auch hier beobachtet, daß das Calciumsalz leichter und schöner krystallisirt, als das Baryumsalz.

Gewöhnliches Calciumcapronat. — Die Analyse der zwischen Papier ausgepressten gepulverten Krystalle führte zur Formel $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$, verschieden von der des

normalen Salzes, dagegen analog der des gewöhnlichen Calciumvalerats (siehe die Anmerkung beim normalen Calciumcapronat).

0,5655 Grm. Salz lieferten 0,239 CaSO_4 , enthalten also 12,43 pC. Calcium.

0,7795 Grm. Salz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,124 H_2O und lieferten 0,327 CaSO_4 , enthalten somit 15,91 pC. Wasser und 12,34 pC. Calcium.

Die Theorie verlangt für die obige Formel 16,67 pC. Wasser und 12,34 pC. Calcium.

Da der Calciumgehalt genau stimmt, so liegt die Ursache der nicht scharfen Uebereinstimmung für das Krystallwasser wahrscheinlich nur daran, daß es schwer ist, bei 100° alles Wasser auszutreiben (oder daß das wasserfreie Salz sehr hygroskopisch ist).

Die Löslichkeitsbestimmung ergab, daß 10,712 Grm. der bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung im leeren Raum verdunstet einen bei 100° getrockneten Salzurückstand von 1,2105 hinterließen;

demnach enthalten 100 Th. einer bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung 11,3 Th. wasserfreies Calciumsalz. — Der capronsaure Kalk ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem.

Gewöhnliches Baryumcapronat. — 0,3455 Grm. der zwischen Papier ausgepressten gepulverten Krystalle verloren bei 100° 0,0805 Wasser und lieferten 0,203 BaSO_4 . Sie enthalten somit 8,83 pC. Wasser und 34,54 pC. Baryum, entsprechend der Formel $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche 8,93 pC. Wasser und 34 pC. Baryum verlangt. (Das normale Baryumcapronat ist wasserfrei.)

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde gefunden, daß 8,5285 Grm. der bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung im leeren Raum verdunstet einen bei 100° getrockneten Salzurückstand von 2,955 zurückließen;

somit enthalten 100 Th. der bei $18,5^\circ$ gesättigten Lösung 34,65 Th. wasserfreies Baryumcapronat. Das Salz ist in heißem Wasser minder löslich als in kaltem, so daß die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen sich schwach trübt.

Gewöhnliches Aethylcapronat. — Es wurde genau wie der Aether der normalen Säure bereitet. Seine Analyse entsprach der Formel des Capronsäureäthers $C_2H_5 \cdot C_6H_{11}O_2$.

0,306 Gm. gaben 0,7485 CO_2 und 0,3095 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	66,71	66,67
Wasserstoff	11,24	11,11
Sauerstoff	—	22,22

Der Siedepunkt des gewöhnlichen Capronsäureäthers wurde unter dem auf 0° reducirtem Druck 737 MM. bei 160,4° gefunden, wobei die für den herausragenden Quecksilberfaden berücksichtigte Correction 2,6° betrug.

Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurden die folgenden Werthe erhalten :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,887	0,8705	0,8566.

Die hier durchgeführte Untersuchung giebt für die Charakteristik und für die Unterscheidung der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure einige wichtige Behelfe an die Hand. Sowohl das Calcium- als das Baryumsalz der gewöhnlichen Capronsäure sind bei weitem löslicher (circa viermal löslicher) als die Salze der normalen Säure; ausserdem besitzen sie, mit Rücksicht auf das Krystallwasser, eine andere Zusammensetzung. Der Aether der normalen Capronsäure besitzt ein höheres specifisches Gewicht als der der gewöhnlichen, was wir bei der Vergleichung normaler Verbindungen mit ihren Isomeren stets beobachtet haben und was mit dem höheren Siedepunkt offenbar im Zusammenhang steht.

Der Unterschied im Siedepunkt zwischen dem Aether der normalen und dem der gewöhnlichen Capronsäure ist nahezu eben so gross (circa 5°), als der Unterschied im Siedepunkt

der freien Säuren. Ein ganz ähnliches Verhalten haben wir bei der Vergleichung der normalen und der gewöhnlichen Valeriansäure beobachtet, nur dass dort die Siedepunktsdifferenz, sei es zwischen den beiden isomeren Säuren, sei es zwischen ihren Aethern, circa 10° betrug.

Uebrigens dürfte noch zu bemerken sein, dass für die gewöhnliche Capronsäure und ihre Salze ein doppeltes Studium erforderlich ist, insofern man die optisch-active Capronsäure von der inactiven unterscheiden muss. Die obigen Angaben, welche sich auf eine sehr schwach active Capronsäure beziehen, können daher nicht als absolut gültig für jede aus Gährungsamylalkohol dargestellte Capronsäure angesehen werden *).

*) In neuester Zeit erschien eine interessante Arbeit von Franchimont und Zincke über den aus Heracleumöl dargestellten Hexylalkohol und daraus erhaltene Capronsäure (diese Annalen **163**, 193). Die Eigenschaften dieser Säure sowohl als die ihres Aethers, namentlich der für derartige Vergleiche so wichtige Siedepunkt stimmen vollständig mit unseren Beobachtungen über die normale Capronsäure und deren Aether überein. Eben so wie die genannten Forscher bin ich daher auch geneigt, jene Capronsäure für normale Säure zu halten. Als sicher kann der Schluss jedoch noch nicht gelten; denn abgesehen von der Zurückhaltung, welche durch die grosse Zahl theoretisch vorherzusehender isomerer Capronsäuren auferlegt wird, muss noch hervorgehoben werden, dass das hier beschriebene normale Baryumcapronat wasserfrei ist, während das Baryumsalz von Franchimont und Zincke 1 Mol. Krystallwasser enthält. Da man weiss, dass oft geringfügige Umstände auf den Wassergehalt, mit dem ein Salz auskrystallisirt, Einfluss haben, so lege ich dieser Verschiedenheit keine entscheidende Bedeutung bei. Sorgfältig ausgeführte Löslichkeitsbestimmungen einiger Salze (etwa des Baryum- und Calciumsalzes) wären vielleicht eher geeignet, die Frage zur Entscheidung zu bringen.

Lieben.

Untersuchung der rohen Gährungsbutter- säure;

von *G. B. Grillone.*

Prof. Lieben und Rossi haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über normale Alkohole bedeutende Mengen von Gährungsbuttersäure, die theils aus Fabriken bezogen, theils im Laboratorium selbst bereitet worden war, verarbeitet und sich dabei überzeugt, daß selbst die sogenannte reine Buttersäure des Handels noch immer ein sehr unreines Product zu sein pflegt. In den flüchtigeren Partien derselben fanden sie Essigsäure, bemerkten, daß bei der fractionirten Destillation stets ziemlich viel Product bei dem Siedepunkt der Propionsäure übergeht und machten noch einige weitere Beobachtungen, welche im Vereine damit die Gegenwart der Propionsäure außer Zweifel zu setzen schienen. Bei der trockenen Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisen-saurem Kalk erhielten sie nämlich bei Anwendung sorgfältig gereinigter Buttersäure nur sehr wenig von Aldehyden, die niedriger sieden als Butyraldehyd; war dagegen die verwendete Buttersäure mit geringerer Sorgfalt gereinigt worden, so wurde mehr von diesen Producten erhalten und speciell die Gegenwart von Propionaldehyd in diesem Falle äußerst wahrscheinlich gemacht. Prof. Lieben forderte mich nun auf, die rohe Gährungsbuttersäure genauer zu untersuchen, um die Säuren zu ermitteln, die neben Buttersäure in ihr enthalten sind. Leider konnte durch den Eintritt der Ferien (Juli 1871) und den Abgang Prof. Lieben's von Turin die Untersuchung nicht so vollständig durchgeführt werden, als es zu wünschen wäre, doch dürften die erhaltenen Resultate auch so noch von einigem Interesse sein.

Zunächst wurde Buttersäure durch Gährung dargestellt, um ein Product zu haben, über dessen Ursprung und Bereitung kein Zweifel bestehen konnte. Zu diesem Zwecke wurden 5 Kil. Reis mit 60 Liter Wasser durch mehrere Stunden gekocht. Nach 24 Stunden wurden 60 Grm. Malz in 2 Liter Milch zerrührt, 1 Kil. fein zerschnittenes Fleisch und 2 Kil. Kreide zugesetzt und das Ganze in einem hölzernen Bottich mit lose aufgelegtem Deckel bei Sommertemperatur (25 bis 30°) im Hofe der Gährung überlassen, indem nur zeitweise umgerührt wurde. Als dann nach einigen Wochen die Gasentwicklung aufhörte, wurde die Flüssigkeit auf 80° erhitzt, abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron versetzt so lang als noch ein Niederschlag entstand, dann vom kohlensauren Kalk abfiltrirt und das Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft. Durch Zusatz von Schwefelsäure im kleinen Ueberschufs wurde sogleich eine bedeutende Schicht roher Buttersäure abgeschieden. Aus der unteren wässerigen Schicht konnte durch Destillation, Sättigen des sauren Destillats mit kohlensaurem Natron, Eindampfen und Behandeln mit Schwefelsäure neuerdings eine Schicht roher Buttersäure gewonnen werden u. s. w. Die so erhaltene rohe Buttersäure von mehreren Operationen wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen, wobei der Siedepunkt von 100° sich bis 215° erhob, doch ging nach wiederholten Destillationen, wie zu erwarten war, das Meiste bei 156 bis 164° über.

Die unter dem Siedepunkt der Buttersäure übergegangenen Fractionen wurden mit Chlorcalcium getrocknet und dann nochmals destillirt. Die unter 125° übergehende Partie wurde leicht als *Essigsäure* erkannt; ein damit dargestelltes Silbersalz gab bei der Analyse 64,02 pC. Silber. Essigsaures Silber verlangt 64,67 pC. Silber.

Die von 125 bis 155° destillirende Fraction wurde nun mit Hülfe der Methode fractionirter Sättigung weiter unter-

sucht. Zur Hälfte mit kohlensaurem Natron gesättigt und abdestillirt lieferte die abdestillirte Säure ein Silbersalz von 58,3 pC. Ag; das rückständige Natriumsalz, aus dem die Säure wieder frei gemacht wurde, ein Silbersalz von 60,5 pC. Ag. Die Säure des Destillats (zu 58,3 pC. Ag) wieder zur Hälfte mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann abdestillirt, liefs sich auf diese Weise wieder in zwei Fractionen spalten, deren Natur durch Analyse von Silbersalzen festgestellt wurde, und eben so wurde mit der Säure des Rückstands (zu 60,5 pC. Ag) verfahren. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Resultate :

Rückstand (60,5 pC. Ag)		Destillat, (58,3 pC. Ag)	
Rückstand	Destillat	Rückstand	Destillat
nicht analysirt	59,35 pC. Ag	59,32 pC. Ag	57,8 pC. Ag
	59,25	59,60	57,55
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$	
64,67 pC. Ag	59,67 pC. Ag	55,38 pC. Ag	

Man sieht, dafs, wie zu erwarten war, bei theilweiser Sättigung und Destillation von gemischten fetten Säuren die höher zusammengesetzte als freie Säure destillirt, die niedrigere als Salz im Rückstand bleibt. In der That nähert sich das Destillat des halb gesättigten ersten Destillats in seiner Zusammensetzung bereits der Buttersäure, während der Rückstand des Rückstands, der übrigens nicht analysirt wurde, ohne Zweifel schon der Essigsäure nahe steht. Sehr bemerkenswerth ist es, dafs der Rückstand aus dem Destillat (58,3) und das Destillat aus dem Rückstand (60,5) Säure von derselben Zusammensetzung enthalten, die fast genau mit der der Propionsäure übereinstimmt. Indem man also die Säure dieser beiden gleich zusammengesetzten Partieen vereinigte, durfte man erwarten, nahezu reine Propionsäure anzutreffen. Die Thatsache entsprach jedoch dieser Erwartung nicht. Bei der Destillation zeigte sich kein constanter Siedepunkt, sondern derselbe erhob sich von 100 bis 160°. Die Analyse der Silbersalze, die mit

der ersten Fraction (100 bis 125°) und mit der höchsten Fraction (145 bis 160°) bereitet wurden, ergab für das erstere in zwei Bestimmungen einen Gehalt von $\begin{Bmatrix} 61,39 \\ 61,34 \end{Bmatrix}$ pC., für das letztere $\begin{Bmatrix} 56,3 \\ 56,4 \end{Bmatrix}$ pC. Silber. Die vermeintliche Propionsäure hatte sich also wenigstens grossentheils in Essigsäure und Buttersäure zerlegt. Daraus läßt sich freilich noch nicht mit Sicherheit schliessen, daß keine Propionsäure überhaupt zugegen sein kann; aber die vorliegende Untersuchung liefert keinen experimentellen Beweis für ihr Vorhandensein, vielmehr muß man als wahrscheinlich betrachten, daß die flüchtigeren Partien der rohen Gährungsbuttersäure nur Essigsäure enthalten, und daß wenn Propionsäure in der rohen Säure zugegen ist, sie höchstens in kleiner Menge sich darin finden kann *).

Was nun die Säuren von höherem Siedepunkt als Buttersäure betrifft, welche in der rohen Gährungsbuttersäure nach vielfacher im hiesigen Laboratorium gesammelter Erfahrung stets vorhanden sind, so muß vor Allem bemerkt werden,

*) Gegenüber der unter meinen Augen ausgeführten Untersuchung von Grillone muß ich die Gegenwart der Propionsäure in der rohen Buttersäure jetzt auch für unwahrscheinlich halten. Meine und Rossi's frühere Beobachtung der Bildung von Propionaldehyd bei Destillation von nicht ganz reinem buttersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk läßt sich vielleicht so erklären, daß sich Aceton und Acetaldehyd (aus der in der Buttersäure enthaltenen Essigsäure) neben Butyraldehyd gebildet hatten und wir dieß Gemenge für Propionaldehyd hielten. Bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff hätte sich dann Isopropylalkohol gebildet, der in kleiner Menge neben viel Butyl- und etwas Aethylalkohol leicht für Gährungspropylalkohol gehalten werden konnte.

Seit Abschluß der obigen Untersuchung ist auch Linne-mann (diese Annalen 160, 224) zu dem Resultat gekommen, daß Gährungsbuttersäure keine Propion- und keine Valeriansäure enthält, was mit der obigen Untersuchung übereinstimmt.

Lieben.

dafs Sticht *) die Gegenwart der Capronsäure bereits festgestellt hat. Es blieb daher nur zu untersuchen übrig, ob auch Valeriansäure, ferner ob höhere Säuren neben der Capronsäure sich finden, und endlich, welche von den isomeren Capronsäuren hier vorliegt.

Bei fractionirter Destillation geht ziemlich viel Product zwischen 164 und 175° über, so dafs man geneigt ist, die Gegenwart der Valeriansäure zu vermuthen. Ich habe nun allerlei Trennungsmethoden in Anwendung gebracht, die Methode der theilweisen Sättigung mit Baryt und Trennung durch Destillation der freigebliebenen von der in Salz verwandelten Säure, ferner die Methode der vollständigen Ueberführung des Säuregemisches in Barytsalz und Trennung durch successive Krystallabscheidung beim Abdampfen, die Methode der Aetherificirung des Säuregemisches und fractionirte Destillation der erhaltenen Aether; allein alle diese Methoden haben für die Trennung der vorliegenden Säuren höchst unbefriedigende Resultate geliefert, so dafs ich die Darlegung der einzelnen Versuche und der sehr zahlreich angestellten Analysen hier übergehe. Als praktischestes Mittel zur Trennung hat sich herausgestellt, die bei der Destillation auf die Buttersäure folgenden höheren Fractionen erst einer sorgfältigen wiederholten Waschung mit Wasser und dann der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser läfst sich nämlich die Buttersäure, die in den höheren Fractionen noch reichlich enthalten ist und die sich durch fractionirte Destillation nur schwierig entfernen läfst, ziemlich gut ausziehen. Ich habe mich durch Sättigung der Waschwasser mit Kalk und Analyse des Salzes überzeugt, dafs lediglich nur Buttersäure und blofs Spuren von höheren Säuren in das Waschwasser über-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 522.

gehen. Wenn man nach der sorgfältigen Waschung zur fractionirten Destillation zurückkehrt, so sieht man bald, daß außer der Buttersäure lediglich nur ein Product hier vorliegt, und daß dieses zwischen 200 und 205° destillirt (unzweifelhaft Capronsäure). Eine höher siedende Säure wurde nicht gefunden und eben so wenig scheint eine zwischen 164 und 200° siedende Säure vorhanden zu sein. Uebrigens gilt auch hier von der Valeriansäure, was oben von der Propionsäure gesagt wurde; sie wurde nicht gefunden, aber man kann nicht mit voller Sicherheit behaupten, daß keine Spur Valeriansäure in der rohen Buttersäure enthalten sei. Man müßte mit sehr bedeutenden Mengen arbeiten, um diese Frage zu entscheiden. Gewiss ist, daß wenn Valeriansäure zugegen, ihre Menge äußerst gering ist; ja ich könnte nach meinen Erfahrungen eher an die Gegenwart der Propionsäure als an die der Valeriansäure glauben.

Um zu entscheiden ob die gefundene, zwischen 200 und 205° übergegangene Capronsäure die normale oder die dem Gährungsamylalkohol entsprechende gewöhnliche, oder endlich eine dritte isomere Capronsäure sei, wurde das Baryum- und das Calciumsalz derselben dargestellt, nachdem Lieben und Rossi kurz vorher die entsprechenden Salze der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure einer eingehenden Untersuchung unterworfen hatten *).

Das mit der obigen Capronsäure dargestellte *Baryumsalz* erwies sich als wasserfrei, insofern das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte, zwischen Papier ausgepresste Salz weder im Vacuum noch bei 100° an Gewicht verlor.

In zwei Bestimmungen wurde einmal 37,29 pC., das andere Mal 37,40 pC. Baryum darin gefunden, entsprechend der Formel $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$, welche 37,33 pC. Baryum verlangt. (Das normalcapronsaure Baryum ist wasserfrei, das Salz der gewöhnlichen Capronsäure enthält 2 H_2O .)

*) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

Es scheint in heißem Wasser löslicher zu sein als in kaltem.

Bei der Löslichkeitsbestimmung wurde gefunden, daß 27,32 Grm. der bei 21 bis 22° gesättigten Lösung nach der Verdunstung 2,2685 Grm. bei 100° getrocknetes Salz zurückließen, woraus folgt, daß 100 Th. der gesättigten Lösung 8,8 Th. wasserfreies Baryumcapronat enthalten. (100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung enthalten 8,4 Th. von normalem Baryumcapronat, 34,65 Th. von gewöhnlichem Capronat.)

Das aus der hier untersuchten Capronsäure dargestellte Calciumsalz enthielt 1 Mol. Krystallwasser.

0,479 Grm. Salz verloren nämlich bei 100° 0,029, d. i. 6,05 pC. Wasser.

0,3512 Grm. Calciumsalz verloren bei 100° 0,0218, d. i. 6,21 pC. Wasser.

Die Formel $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 6,25 pC. Wasser. (Das normale Calciumcapronat enthält 1 Mol., das gewöhnliche Capronat 3 Mol. Krystallwasser.)

Die kalt gesättigte Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen. Die Löslichkeitsbestimmung ergab :

26,736 Grm. einer bei 21 bis 22° gesättigten Lösung hinterließen einen Rückstand von 1,184 bei 100° getrocknetes Salz, somit enthalten 100 Th. der gesättigten Lösung 4,428 Th. wasserfreies Calciumcapronat. (100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung enthalten von normalcapronsäurem Kalk 2,7 Th., von gewöhnlichem Capronat 11,3 Th.)

Indem man die hier rücksichtlich der Zusammensetzung und Löslichkeit erhaltenen Resultate mit den in Klammern daneben gesetzten vergleicht, welche Lieben und Rossi bei dem Studium der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure erhalten haben, so sieht man, daß die untersuchte Gährungscapronsäure von der gewöhnlichen, d. h. der aus Gährungsamylalkohol dargestellten *bestimmt verschieden* ist; dagegen stimmt sie, was die Zusammensetzung des Calcium- und Baryumsalzes, ferner die Löslichkeit des Baryumsalzes betrifft, vollkommen mit der normalen Capronsäure überein;

auch das Aussehen der Salze ist ganz ähnlich. Eine Verschiedenheit zeigt sich nur in der Löslichkeit des Calciumsalzes. Ich weiß dafür keinen Grund anzugeben, halte es aber einstweilen für sehr wahrscheinlich, daß die Gährungscaprone Säure normale Caprone Säure ist; wäre sie es nicht, so müßte man sie als eine neue isomere, der normalen außerordentlich ähnliche Säure betrachten.

Die vorstehende Untersuchung wurde unter Prof. Lieben's Leitung im Universitätslaboratorium zu Turin ausgeführt.

Verhalten des Aethers in Berührung mit verschiedenen Substanzen;

von *Adolf Lieben*.

In meiner Abhandlung über Entstehung von Jodoform und über die Anwendung dieser Reaction habe ich mitgetheilt *), daß, wenn Aether mit Wasser geschüttelt und das Waschwasser mit Jod und Kali behandelt wird, bei Anwendung von ganz reinem Aether kein Jodoform entsteht, daß es aber schwer ist, einen solchen ganz reinen Aether zu erhalten, und daß schon die bloße Einwirkung von Wasser auf damit in Berührung stehenden Aether zu genügen scheint, um, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100°, den Aether alkoholhaltig zu machen und so die Jodoformreaction zu veranlassen. Ich habe diesen Gegenstand weiter verfolgt, indem ich untersuchte, ob reiner Aether für sich aufbewahrt vollkommen unverändert bleibt; ferner ob die

*) Diese Annalen Suppl. 3, 221.

Berührung mit Wasser stets verändernd einwirkt, wie meine früheren Versuche wahrscheinlich gemacht haben; endlich ob allerlei Substanzen, namentlich solche, die gewöhnlich als Mittel zum Trocknen angewandt werden, in Berührung mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur irgend einen verändernden Einfluss äufsern, oder, der allgemeinen Voraussetzung gemäß, sich vollkommen indifferent verhalten. Eine solche Untersuchung schien mir gerade deshalb interessant, weil die Empfindlichkeit der Jodoformreaction uns in diesem Falle ein Mittel an die Hand giebt, kleine Veränderungen zu entdecken, die sonst nothwendig verborgen bleiben. Wenn eine so beständige Verbindung wie der Aether sich Einflüssen unterworfen zeigt (wie dieß die vorliegende Untersuchung nachweist), an die man sonst kaum gedacht hat, muß man da nicht den Schluss ziehen, daß auch die meisten anderen Substanzen in ähnlicher Weise Veränderungen unterliegen, die uns nur deshalb unbekannt bleiben, weil es an Mitteln fehlt sie zu entdecken?

Aether allein. — Ich habe schon früher angegeben, wie man sich reinen Aether verschafft; hier will ich nur dem hinzufügen, daß es empfehlenswerth ist, den gereinigten Aether zum Schlusse ein oder zwei Mal über Natrium zu destilliren und dabei den Zutritt der Luftfeuchtigkeit durch Chlorcalciumröhren abzuhalten. Ein solcher reiner Aether, der in gut schließenden Flaschen aufbewahrt wurde, gab nach mehreren Monaten, in einem Versuch selbst nach $1\frac{1}{4}$ Jahr, keine Spur einer Jodoformreaction bei der Prüfung. Ich glaube daraus schließen zu dürfen, daß Aether durch den bloßen Einfluss der Zeit keiner Veränderung unterliegt (wenigstens nicht in der Weise, die durch die Jodoformreaction ersichtlich gemacht wird.)

Aether mit Wasser. — Ich wiederholte meine früheren Versuche, indem ich reinen Aether mit Wasser oder mit ver-

dünnter Schwefelsäure in Glasröhren einschmolz und durch einen Tag auf 100° erhitzte. Nach dem Erhitzen geprüft zeigte das Wasser eine sehr starke Jodoformreaction (ohne Zweifel von Alkoholbildung), während in einer gleichzeitig und auf gleiche Weise beschickten zugeschmolzenen Glasröhre, die aber bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde, nach Verlauf derselben Zeit Aether und Wasser vollkommen unverändert geblieben waren. Auch überzeugte ich mich durch einen besonderen Versuch, daß bei einer eng ausgezogenen und wohl gekühlten Röhre, die Aether und Wasser enthält, das Zuschmelzen keinen Einfluss ausübt, wodurch eine jodoformgebende Substanz (etwa Aldehyd durch die Wirkung des glühenden Glases auf Aetherdampf und Luft) entsteht. Ich konnte eine solche Wasser und Aether enthaltende Röhre zuschmelzen, umschütteln, öffnen, wieder zuschmelzen und diese Operation an derselben Röhre 5 Mal wiederholen, ohne bei der Prüfung des Wassers jemals die Jodoformreaction zu erhalten. Es ist also gewiß, daß unabhängig von jeder Fehlerquelle Aether, der mit Wasser auf 100° erhitzt wird, schon nach kurzer Zeit alkoholhaltig wird.

Dieselbe Einwirkung des Wassers auf Aether findet aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur außerordentlich viel langsamer statt. Ich habe wiederholt den Versuch angestellt, reinen Aether mit Wasser in gut schließenden Flaschen durch längere Zeit aufzubewahren. Gewöhnlich waren 3 bis 4 Monate, mitunter eine noch längere Zeit der Einwirkung erforderlich, um dann bei der Prüfung des ätherischen Wassers eine deutliche Jodoformreaction auftreten zu sehen; doch konnte sie, sei es nach kürzerer, sei es nach etwas längerer Zeit ausnahmslos erhalten werden.

Aether mit Natrium. — Reiner Aether in einer Glasflasche mit kleinen Stückchen Natrium zusammengestellt, erwies sich bei der nach 6 Monaten vorgenommenen Unter-

suchung als völlig unverändert, d. h. gab nicht die Jodoformreaction.

Aether mit Chlorcalcium. — Derselbe reine Aether, in Berührung mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium durch 6 Monate aufbewahrt, gab bei der Prüfung eine deutliche Jodoformreaction, hatte also eine Veränderung erlitten.

Aether mit Aetzkali. — Mit Stücken frisch geschmolzenen Aetzkali's durch 6 Monate zusammengestellt, blieb der reine Aether ganz unverändert.

Aether mit Kalk. — Mit frisch geglühtem Kalk blieb der Aether nach 6 Monaten ganz unverändert.

Aether mit Chlornatrium. — In Berührung mit frisch geschmolzenem Chlornatrium gab der Aether nach 6 Monaten eine deutliche Jodoformreaction.

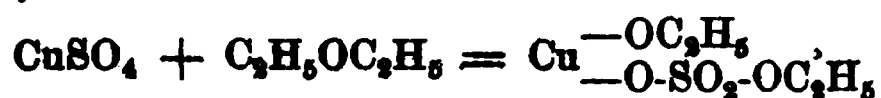
Aether mit Kaliumcarbonat. — Frisch geschmolzenes kohlen-saures Kali äußerte bei sechsmonatlichem Zusammenstehen keine nachweisbare Einwirkung auf reinen Aether.

Aether mit wasserfreiem Kupfervitriol. — Scharf getrocknetes weisses Kupfersulfat mit reinem Aether in einer Gasflasche durch 6 Monate zusammengestellt änderte sein Aussehen nicht; der Aether aber, nach Verlauf dieser Zeit geprüft, zeigte die Jodoformreaction.

Von demselben Aether, der zu den angeführten Versuchen gedient hatte, war ein Theil für sich allein durch dieselbe Zeit von 6 Monaten aufbewahrt worden und zeigte die Jodoformreaction eben so wenig nach, wie vor dieser Zeit.

Es ist nicht möglich, die mitgetheilten Beobachtungen, wonach gewisse neutrale und wasserfreie Substanzen (CaCl_2 , NaCl , CuSO_4) einen verändernden Einfluss auf den Aether ausüben, zu erklären, ohne zu unbewiesenen Hypothesen zu greifen. Es scheint, dass die basischen Körper den Aether nicht angreifen, während Säuren und Salze ihn verändern.

Man könnte sich vorstellen, daß Aethylate entstehen, beispielsweise :



und daß bei der Ausführung der Jodoformreaction durch Einwirkung von Wasser erst Alkohol gebildet wird. Es könnte auch sein, daß sich eine kleine Menge Aether in Alkohol und Aethylen zerlegt. Indefs lege ich solchen und anderen Voraussetzungen, die sich ersinnen lassen, vorläufig keinen positiven Werth bei. Dagegen hat es einiges Interesse, sich zu erinnern, daß sich reiner Aether wohl in trockenem Zustand für sich allein, oder in Berührung mit Na, KHO, CaO, K₂CO₃ aufbewahren läßt, aber nicht mit Wasser, mit CaCl₂, NaCl oder CuSO₄, da er durch diese Substanzen eine allmälige Veränderung erleidet.

Zur Abwehr; von *Demselden*.

In einer Reihe von Abhandlungen, welche Linnemann kürzlich publicirt hat und die zum Theil Wiederholungen der von mir und Rossi früher ausgeführten und veröffentlichten Untersuchungen sind, hat Linnemann von meinen und Rossi's Arbeiten in einer Weise gesprochen und auch in einer Weise geschwiegen, die von meiner Seite eine Antwort nothwendig macht. Mit Beziehung auf seine 1867 veröffentlichten Arbeiten (diese Annalen **142**, 113) giebt er in etwas gewundener Weise zu verstehen, daß die Methode, deren Rossi und ich uns für die Synthese von Alkoholen bedienten, von ihm herrühre, daß wir uns in sein Forschungsgebiet eingedrängt hätten, und indem er, wie es scheint, die Synthese

von Alkoholen als seine ausschließliche Domäne ansieht (wozu er nicht das mindeste Recht hat, da sich Andere vor ihm und neben ihm mit demselben Problem beschäftigten), betrachtet er unsere Arbeiten nur als eine ihm geleistete Hülfe auf dem von ihm vorgezeichneten Wege *). Dafs er da, wo er uns nacharbeitet **) und alle unsere Resultate bestätigt findet, mit offener Absichtlichkeit uns niemals nennt, ja dafs er selbst da, wo er, wie oben erwähnt, gegen uns als vermeintliche Eindringlinge in sein Gebiet Reclamationen erhebt, zwar gezwungenermaßen uns bezeichnet, aber doch selbst an dieser Stelle unsere Namen verschweigt, ist eine Eigenthümlichkeit, die ich mir nur durch des Verfassers Besorgnifs erklären kann, unsere Namen durch das Einfügen in seine Arbeit unsterblich zu machen.

Linnemann's Auffassung ist unrichtig und seine Ansprüche sind vollständig unbegründet, wie man aus dem Folgenden erkennen wird.

Linnemann hat die Methode der Synthese von Alkoholen, die auf der Umwandlung der fetten Säuren in Aldehyde und Alkohole beruht, nicht entdeckt. Piria und gleichzeitig Limpricht haben 1856 gezeigt, wie man die fetten Säuren durch Destillation ihrer Kalksalze mit Ameisensaurem Kalk in Aldehyde überführen kann. Es fehlte zu einer vollständigen Lösung des altbekannten Problems nur an einer Methode, die Aldehyde in Alkohole zu verwandeln. War diese Lücke einmal ausgefüllt, so war, mit Benutzung des schon früher bekannten Verfahrens, die Alkohole in die nächst höhere Säure überzuführen, ein Weg zur systematischen Synthese der Alkohole gegeben. Diese wichtige Lücke hat aber nicht

*) Siehe z. B. diese Annalen 161, 20, 21 u. s. w.

**) Siehe daselbst 161, 21, 26, 175, 186, 190.

Linnemann, sondern Wurtz und Friedel haben dieselbe 1862 ausgefüllt. Ich erinnere mich sehr wohl, daß in den Jahren 1863 und 1864 (also lange vor Linnemann's erster Arbeit) Cannizzaro sowohl wie ich in unseren öffentlichen Vorträgen diese Methode als einen durch die angeführten Entdeckungen eröffneten Weg zum successiven Aufbau der Alkohole bereits erwähnten. Ein Gleiches haben um dieselbe Zeit ohne Zweifel viele andere Chemiker gethan, wenigstens alle diejenigen, welche sich mit dem Studium der Alkohole eingehender beschäftigten; denn vom theoretischen Standpunkt lag die Sache klar vor Jedermanns Augen. Was hier noch übrig blieb, war, die experimentelle Ausführung in die Hand zu nehmen.

Haben nun Linnemann und Siersch auf das Verdienst Anspruch, die ersten Versuche in dieser Richtung angestellt zu haben?

Auch diese Frage muß verneint werden. Schon im Jahre 1863 (*Nuovo Cimento* **18**, 39) hat mein Mitarbeiter Rossi auf diesem Wege Amylalkohol successive in Cyanamyl, Capronsäure, Capronaldehyd, endlich Caproylalkohol übergeführt und 1865 hat Wurtz (*Ann. chim. phys.* [4] **2**, 471) in derselben Weise aus Valeriansäure Amylalkohol dargestellt.

Nur *ein* wesentliches Verdienst konnte auf diesem Gebiet noch erworben werden, nämlich mit Hülfe dieser Methode die Alkohole der Reihe nach wirklich darzustellen, ihre Eigenschaften mit Sorgfalt zu ermitteln und sie mit den bereits bekannten Alkoholen zu vergleichen, zugleich die Frage zu entscheiden, ob bei Anwendung dieser Reihe von Reactionen in keinem Stadium eine Umlagerung der Atome eintritt. Ich glaube, daß es schlechterdings unmöglich ist, dieses Verdienst Linnemann und Siersch zuzuerkennen.

Im Jahre 1867 erschien, die in Linnemann's Laboratorium ausgeführte Arbeit von Siersch, welche die Syn-

these des Propylalkohols aus Propionsäure zum Gegenstand hatte (es ist das diejenige Arbeit, auf welche Linnemann alle seine Ansprüche stützt). Wäre diese Arbeit gelungen, so hätten Linnemann und Siersch zwar nicht den Anspruch auf Entdeckung der Methode, wohl aber hätten sie dadurch das Recht erworben, auf diesem Wege weiter zu gehen, und mir wäre es niemals in den Sinn gekommen, mich mit Arbeiten in dieser Richtung zu beschäftigen. Im Gegentheile würde ich es für Pflicht gehalten haben, selbst schon angefangene derartige Versuche zu unterbrechen. Die citirte Arbeit hat aber zu einem negativen Resultate geführt. Aller theoretischen Wahrscheinlichkeit entgegen fanden Siersch und Linnemann, daß durch Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Kalk *kein Propionaldehyd* entsteht. Mit folgenden Worten theilen sie (diese Annalen 142) ihr Resultat mit :

S. 115 : „Die Versuche von Limpricht und Ritter, in etwas größerem Mafsstabe wiederholt, konnten in nennenswerther Menge überhaupt keine Substanz von aldehydartiger Natur nachweisen, eben so wenig eine solche von der Zusammensetzung des Propionaldehyds.“ Weiter S. 120 : „Wenn ich auch zugeben will, daß bei der Wiederholung dieser Versuche in noch größerem Mafsstabe durch geschicktere und glücklichere Hände vielleicht einzelne bestimmte Substanzen unter den Producten der trockenen Destillation von propionsaurem mit ameisensaurem Kalk isolirt werden können : so viel steht fest, Propionaldehyd läßt sich auf diesem Wege nicht erhalten und die von Piria entdeckte und von Limpricht als eine allgemeine, so zu sagen als eine Klassenreaction erklärte Umwandlung der Fettsäuren in ihre Aldehyde ist keine allgemeine; denn schon beim dritten Glied der Reihe, der Propionsäure, erhält man statt des Aldehyds isomerische oder nahe verwandte Körper. Dasselbe gilt auch für die höheren

Glieder der Reihe.“ Endlich S. 124 : „Aus diesem Grunde habe ich die Prüfung der im Eingang in dritter Linie besprochenen Methode zum synthetischen Aufbau der höheren Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern“ (nämlich die Umwandlung der fetten Säuren in Aldehyde und Alkohole) „nicht weiter versucht; denn diese Aufgabe kann in vollständiger Weise nur durch andere Reactionen gelöst werden.“

Das sind die mit ihren eigenen Worten mitgetheilten Resultate, zu denen Siersch und Linnemann gelangten. Hatte ich unter solchen Umständen das Recht, mich mit Versuchen in dieser Richtung zu beschäftigen? War das ein Eindringen in das Arbeitsgebiet Linnemann's? Die Antwort kann nicht zweifelhaft sein. Ja ich glaube behaupten zu dürfen, daß meine und Rossi's auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen durch das Erscheinen der Siersch-Linnemann'schen Arbeit erst recht nothwendig geworden sind, und daß unsere Resultate nunmehr neuer und überraschender waren, als sie ohnedieß gewesen wären. Vor jener Arbeit zweifelte kaum Jemand an der Möglichkeit, auf diesem Wege die Synthese der Alkohole zu bewerkstelligen, und höchstens Cannizzaro's in der aromatischen Reihe erhaltenen Resultate *), daß nämlich α -toluylsaurer Kalk bei der Destillation mit ameisensaurem Kalk kein wahres Aldehyd giebt, konnten einen Zweifel veranlassen. Dieser Zweifel erhielt nun aber durch Siersch-Linnemann's Arbeit volle Begründung auch für die Fettreihe.

Ich glaube mit Vorstehendem bewiesen zu haben, daß Linnemann die in Rede stehende Methode zum Aufbau der Alkohole (mit Hülfe der Cyanüre, der Säuren und Aldehyde) nicht erfunden hat, daß er auch nicht der Erste gewesen ist, der sie experimentell in Ausführung gebracht hat, daß end-

*) Compt. rend. 53, 966 und 54, 1225.

lich bei der Ausführung durch Siersch er zu dem Schluss gekommen ist, daß sie als allgemeine Methode unbrauchbar ist, ohne irgendwie eine Reserve daran zu knüpfen, als ob er seine Versuche für noch nicht abgeschlossen oder nicht entscheidend hielte. Es könnte nun höchstens noch die Frage bleiben, ob Linnemann vor unserer Untersuchung selbstständig seinen früheren Irrthum erkannt hat. Auch diese Möglichkeit wird durch die Thatsache widerlegt.

Linnemann war vielmehr so fest überzeugt von der Unbrauchbarkeit der synthetischen Methode, die er mit negativem Erfolg versucht hatte und die mir und Rossi schöne Resultate geliefert hat, daß selbst *nachdem* wir bereits den normalen Butylalkohol aus Gährungsbuttersäure dargestellt und das analoge Resultat für den Propylalkohol aus Propionsäure angekündigt hatten, zu einer Zeit also, wo schwerlich ein anderer Chemiker mehr an der Anwendbarkeit der Methode zweifelte, er sich bemüßigt fand, in einer Notiz (diese Annalen **152**, 127) seine Zweifel an der Richtigkeit unserer Versuche auszusprechen. Muß man sich da nicht wundern, wenn nun plötzlich Linnemann diese Methode, die er für unbrauchbar erklärt hatte und die Rossi und ich inzwischen durch unsere Untersuchungen über den normalen Butyl-, Amyl- und Propylalkohol zu der unseren gemacht hatten, neuerdings wieder in Anwendung bringt und für sich reclamirt?

Freilich nachdem wir inzwischen unsere Arbeiten im Detail veröffentlicht und auch angegeben hatten, worin wahrscheinlich die Ursache des Mislingens der (wie ich nicht zweifle) gewissenhaften Versuche von Siersch gelegen war, da mußte es für Linnemann wie für jeden Anderen ein Leichtes sein, normale Propyl- und Butylverbindungen in dieser Weise zu bereiten; nur durfte dann Linnemann die Sache nicht so darstellen, als ob seine neuen Arbeiten (1872, diese Annalen **161**, 15, 20, 175, 186, 190) nur die natürliche Fort-

setzung der früheren Arbeit von 1867 wären (worin gerade das Gegentheil, nämlich die Unanwendbarkeit der Methode bewiesen war), er durfte nicht unsere Untersuchungen ignoriren, er durfte endlich am allerwenigsten die von uns aufgefundene und bloßgelegte Ursache *) des Mislingens seiner früheren Versuche als von ihm erhaltenes *eigenes Resultat* mittheilen **), wie er es gethan hat, ohne auch nur mit einer Andeutung zu erwähnen, woher ihm mit einem Male diese Erkenntniß gekommen ist. Sollte der betreffende Passus unserer Abhandlung, der doch gerade für ihn so viel Interesse haben mußte, ihm ganz entgangen sein? — Ob ein solches Verfahren zu billigen ist, überlasse ich dem Leser zur Beurtheilung!

Schließlich noch ein Wort über die Verbesserungen, die Linnemann an unserer Methode angebracht hat. Man darf im Allgemeinen erwarten, daß Jemand, der einem Anderen nacharbeitet und die Hauptschwierigkeiten bereits aus dem Weg geräumt findet, daher in der Lage ist, seine Aufmerksamkeit auf die Details zu richten, Besseres leisten wird als sein Vorgänger; es gilt dies namentlich in Bezug auf die Ausbeute, und ich selbst nahm mit dieser Erwartung Linnemann's Abhandlung zur Hand. Der Verfasser bemüht sich darin den Nachweis zu liefern, daß die von uns angewandte Methode eine schlechtere Ausbeute giebt, als die von ihm und Saytzeff vorgeschlagene. Dagegen hätte ich natürlich gar nichts einzuwenden, wenn es richtig wäre; aber daraus, daß es Linnemann gelungen ist, mit unserem Verfahren eine besonders schlechte Ausbeute zu erzielen, folgt noch nicht, daß die Methode schlecht ist. Es giebt gar keine Methode, bei der es nicht auch möglich wäre, eine schlechte Ausbeute zu erlangen. Jedem Chemiker steht es selbstverständlich frei,

*) Diese Annalen **158**, 149.

) Daselbst **161, 20 und 23.

von unseren Vorschriften für die Darstellung des normalen Butyl- oder Propylalkohols abzuweichen; aber Schlüsse auf die Leistungsfähigkeit der Methode dürfen in solchen Fällen nur dann daraus gezogen werden, wenn jene Abweichungen sich als zweckmäfsig bewähren. Im entgegengesetzten Falle muss man eben bei den von uns erhaltenen Resultaten stehen bleiben. Ob nun die Modificationen, die Linnemann an unserem Verfahren angebracht hat, als Verbesserungen betrachtet werden können, ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Linnemann erhielt aus 100 Grm. Buttersäure 22 Grm. Butyraldehyd und weiter 12,3 Grm. rohen Butylalkohol (80 bis 120°).

Rossi und ich erhielten durchschnittlich aus 100 Grm. buttersaurem Kalk (entsprechend 82 Grm. Buttersäure) 50 Grm. Rohaldehyd, in dem circa 25 Grm. Butyraldehyd enthalten sind, und diese lieferten uns weiter 20 Grm. rohen feuchten Butylalkohol. Unsere Ausbeute war also ziemlich doppelt so gross, als die von Linnemann *). Noch viel ungünstiger für Linnemann fällt der Vergleich der erhaltenen Ausbeute beim Propylalkohol aus. Der Leser mag daraus ermessen, ob Linnemann's Arbeiten, wenngleich später und mit dem Vortheil unsere Erfahrungen benutzen zu können ausgeführt, eine verbesserte Auflage der unserigen sind.

*) Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt sein, dass wir bei späteren Bereitungen statt des früher angewandten Verhältnisses von 1 Th. buttersaurem auf 1 Th. ameisensaurem Kalk, uns des Verhältnisses von 10 Th. buttersaurem auf 9 Th. ameisensaurem Kalk mit Vortheil bedient haben. — Die Ursache von Linnemann's schlechter Ausbeute kann ich natürlich nicht mit voller Sicherheit angeben. Das Verhältniss der beiden Kalksalze und die zweckmäfsige Leitung der trockenen Destillation, die durch Uebung erlangt wird, sind von einiger Bedeutung. Noch maassgebender für das schliessliche Resultat dürfte die Art der Ueberführung des Aldehyds in Alkohol sein, wobei Linnemann von unseren Angaben wesentlich abgewichen ist. Er erwähnt z. B., dass er von Zeit zu Zeit die alkalisch gewordene Flüssigkeit angesäuert habe, während wir ausdrücklich angeben, dass die Flüssigkeit niemals alkalisch werden darf u. s. w.

Ueber die Identität der Hexylverbindungen aus Mannit und Dulcit;

von *Otto Hecht*.

Erlenmeyer und Wanklyn *) haben zuerst Jodwasserstoff auf Mannit und Melampyrit einwirken lassen und dabei secundäre Hexyljodüre erhalten, welche sie damals für identisch erklärten. Bei der geringen Menge von Hexyljodür aus Melampyrit, über welche diese beiden Forscher zu verfügen hatten, war jedoch eine jeden Zweifel ausschließende Vergleichung der beiden Körper nicht ausgeführt worden; nur die Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften wurde constatirt, während über das chemische Verhalten des Jodürs aus Melampyrit zur Zeit noch keine Angaben vorliegen.

In neuerer Zeit wurden von verschiedenen Seiten auf Grund gewichtiger theoretischer Bedenken Zweifel an der Identität der beiden Jodüre ausgesprochen. Nach einer verbreiteten Ansicht über die Constitution des Mannits und des Dulcits, welche Fittig **) in seiner Abhandlung über die Constitution der Kohlenhydrate zu begründen versuchte, ist dieselbe durch folgende Formeln auszudrücken:

Mannit $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Dulcit $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \rangle \text{COH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Diesen Formeln liegt die Voraussetzung zu Grunde, daß den beiden Jodüren die nachstehende Constitution zukomme:

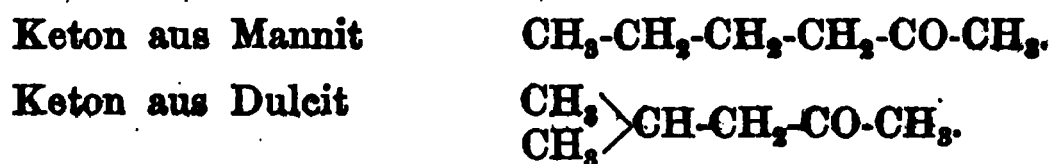
Hexyljodür aus Mannit $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHJ}-\text{CH}_3$.

Hexyljodür aus Dulcit $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHJ}-\text{CH}_3$.

*) Diese Annalen **185**, 129.

**) Fittig, über die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate. Tübingen 1871.

Die Jodüre wären demnach *isomer* und die entsprechenden Alkohole müßten bei der Oxydation verschiedene Producte geben, nämlich zunächst die beiden Ketone :



Bei weiterer Oxydation würde das Keton aus Mannit (Normalbutylmethylketon) nach dem Popoff'schen Oxydationsgesetze in Essigsäure und Normalbuttersäure, das Keton aus Dulcit (Isobutylmethylketon) in Essigsäure und Isobuttersäure zerfallen.

Da hiernach eine genaue Kenntniss der Hexylverbindungen für die Beurtheilung der Constitution des Mannits und Melampyrits von der größten Wichtigkeit ist, so veranlafte mich Prof. Erlenmeyer, die Jodüre und deren Derivate aus Mannit und Melampyrit einem eingehenden vergleichenden Studium zu unterziehen.

Ich gelangte dabei zu dem Resultate, *dafs dieselben nicht nur in ihren physikalischen, sondern auch in ihren chemischen Eigenschaften vollständig mit einander übereinstimmen.* Die aus *beiden* Jodüren erhaltenen Hexylalkohole gingen bei der Oxydation in *Normalbuttersäure* und *Essigsäure* über. Ich lasse nun die Beschreibung meiner Versuche folgen.

1. Hexyljodür.

Darstellung aus Melampyrit und Eigenschaften. — Der zu diesen Versuchen verwendete, von H. Trommsdorff in Erfurt bezogene Melampyrit war vollkommen weifs, krystallisiert und hinterliefs beim Verbrennen nur Spuren von Asche. Von seiner Reinheit überzeugte ich mich durch eine Löslichkeitsbestimmung. 100 Theile Wasser lösten bei 14° 2,65 Th.

Melampyrit, während nach Erlenmeyer und Wanklyn 100 Theile Wasser bei 16,5° 2,94 Th. Melampyrit lösen *).

6,6514 Grm. Lösung hinterliessen beim Verdampfen 0,1718 Rückstand; 100 Theile Wasser lösen bei 14° 2,65 Theile Melampyrit.

Für die Ausbeute an Jodür ist es keineswegs gleichgültig, in welcher Weise man die Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Melampyrit stattfinden läßt. Nach mehreren Versuchen wurde folgendem Verfahren der Vöorzug gegeben, da es die beste Ausbeute gewährte. Auf 50 Grm. Melampyrit wurden 95,7 Grm. Jod, 20 Grm. gewöhnlicher Phosphor, 20 Grm. rother Phosphor und 86 Grm. Wasser angewandt, und es mag gleich bemerkt werden, daß der angewandte Phosphor das 8 bis 9 fache der für das Jod berechneten Menge beträgt. Das Jod wurde in einer tubulirten Retorte mit dem Wasser übergossen und gewöhnlicher Phosphor nach und nach in kleinen Stücken eingetragen, bis alles Jod in farblose Jodwasserstoffsäure übergeführt war; die Einwirkung wurde durch Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt. Da zuletzt Entwicklung von Phosphorwasserstoff eintritt, so ist einige Vorsicht zu beobachten. Nachdem sämtliches Jod verschwunden, wurde die Hälfte des amorphen Phosphors zugesetzt, dann die Retorte einerseits mit einem Kühler verbunden, während man in dem Tubulus ein \perp förmiges, oben mit

*) Es mag vielleicht von Interesse sein, hier zu erwähnen, daß statt des theueren und nur schwer in grösseren Mengen zu beziehenden Melampyrits in allen Fällen Dulcit angewandt werden kann, welcher in grosser Menge im Handel vorkommt und leicht zu reinigen ist. Aus 1360 Grm. rohem Dulcit wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren, wobei vor der zweiten Krystallisation mit Thierkohle entfärbt wurde, 984 Grm., d. i. 72 pC. chemisch reiner und 78 Grm. nahezu reiner Dulcit gewonnen. In der Mutterlauge befindet sich ein schwer krystallisirender, die Fehling'sche Lösung reducirender Zucker, welcher den süssen Geschmack des rohen Dulcits verursacht, während reiner Dulcit fast geschmacklos ist.

einem Korke verschlossenes Rohr befestigte, dessen seitlicher Schenkel mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat in Verbindung gebracht wurde. Nachdem die Luft vollständig durch Kohlensäure verdrängt war, wurde auf dem Asbestbad gelinde erwärmt und nun der Melampyrit abwechselnd mit Phosphorstückchen in kleinen Portionen durch das \perp Rohr nach und nach eingetragen. Die zweite Hälfte des amorphen Phosphors wurde zugefügt, als etwa die Hälfte des Melampyrits zersetzt war. Da fortwährend Entwicklung von Phosphorwasserstoff stattfindet, so darf der Kohlensäurestrom während der ganzen Dauer der Destillation nicht unterbrochen werden. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, daß stets Phosphor im Ueberschuß vorhanden ist, damit keine Jodausscheidung eintritt, welche Verkohlung bewirkt. Auch darf die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden, weil dadurch das gebildete Jodür wieder zersetzt wird. Werden diese Vorsichtsmafsregeln beobachtet, so erhält man im Destillat das Hexyljodür als schwach gelblich gefärbtes, durch mit überdestillirten Phosphor verunreinigtes Oel; die gleichfalls destillirte Jodwasserstoffsäure gießt man von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück. In dem Kühler setzen sich zuweilen krystallinische Massen von Jodphosphonium an. Die Menge des rohen Jodürs, welches auf concentrirter Jodwasserstoffsäure schwimmt, in etwas verdünnter unter sinkt, betrug bei dem beschriebenen Versuch 52,8 Grm., d. i. 90,7 pC. der theoretischen Menge.

Bei einer anderen Reduction, welche mit 100 Grm. Melampyrit, 128,4 Grm. Jod, 120 Grm. concentrirter Jodwasserstoffsäure, 114 Grm. Wasser, 40 Grm. gewöhnlichem und 40 Grm. amorphem Phosphor in gleicher Weise ausgeführt wurde, betrug die Ausbeute 100,5 Grm. rohes Hexyljodür oder 86,3 pC. der theoretischen Menge. Mehr als 100 Grm. Melampyrit auf einmal in Arbeit zu nehmen, ist nicht räthlich. In den beiden beschriebenen Fällen befand sich im Rückstand der

Destillation der Hauptsache nach nur amorpher Phosphor und phosphorige Säure, dagegen keine Spur jener braunen, schmierigen Masse, welche stets entsteht, wenn während der Destillation sich Jod ausscheidet. In letzterem Fall zeigte das Destillat die schon von Erlenmeyer und Wanklyn angegebene olivengrüne Farbe, welche durch saures schwefligsaures Natron nicht weggenommen werden kann.

Die verschiedenen, theils phosphorhaltigen, gelblich gefärbten, theils olivengrünen Producte wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, welches vollkommen farblos war und neutral reagirte, wurde vom Wasser getrennt und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das so gereinigte Jodür enthält etwas Hexylen, wovon es sich durch fractionirte Destillation trennen läßt; da aber hierbei stets eine geringe Zersetzung unter Ausscheidung von Jod eintritt, so ist es sehr schwer, ein vollkommen reines Product zu erhalten. Das möglichst gereinigte Hexyljodür siedet unter 721,3 MM. Druck bei 167°. Die Siedepunktsbestimmung wurde mit einem Zincke'schen Thermometer *), das sich bis zum abgelesenen Theilstrich im Dampf der Flüssigkeit befand, ausgeführt. Das specifische Gewicht wurde bei 0° zu 1,4526, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, gefunden.

Hexyljodür aus Mannit. — Ein mir von Herrn Professor Erlenmeyer zur Verfügung gestelltes Präparat siedete unter denselben Umständen, wie das Jodür aus Melampyrit, bei 165 bis 167°.

2. *Hexylen.*

102 Grm. Hexyljodür aus Melampyrit wurden mit einer Lösung von 75 Grm. Kalihydrat in 150 Grm. Alkohol zwei

*) Diese Annalen 181, 95.

Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht, dann destillirt. Das Destillat schied beim Verdünnen mit Wasser eine leichte, farblose, stark riechende Flüssigkeit aus, welche wiederholt mit Wasser gewaschen wurde; nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde sie der fractionirten Destillation unterworfen. Es gelingt nicht, das Hexyljodür auf diesem Wege vollständig in Hexylen überzuführen, sondern es bleibt stets eine gewisse Menge Jodür unzersetzt. Jedoch wurde nach dreimaligem Fractioniren ein vollkommen jodfreies Hexylen erhalten, welches unter 711,1 MM. Druck zwischen 65 und 66° siedete. Das specifische Gewicht desselben wurde bei 0° zu 0,6996 gefunden.

Hexylen, welches auf dieselbe Weise aus Mannithexyljodür dargestellt war, siedete unter 706 MM. Druck ebenfalls zwischen 65 und 66° und zeigte bei 0° ein specifisches Gewicht von 0,6997.

3. *Hexylalkohol.*

Das Hexylen wurde nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Wanklyn mit seinem gleichen Volum einer Schwefelsäure versetzt, welche aus 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser gemischt war. Beim Schütteln löste es sich darin allmähig auf, und als die Hexylschwefelsäure in viel Wasser gegossen wurde, schied sich eine gewisse Menge Hexylalkohol ab, mehr noch wurde durch Destillation der von dem Alkohol getrennten wässerigen Flüssigkeit erhalten. Der gewaschene und über entwässertem Kupfervitriol getrocknete Hexylalkohol enthielt noch etwas Hexylen, wovon er durch fractionirte Destillation getrennt wurde.

Der Hexylalkohol aus Melampyrit siedete unter einem Druck von 723 MM. constant bei 135° (uncorrigirt); sein specifisches Gewicht beträgt 0,8306 bei 0°.

Der Hexylalkohol aus Mannit zeigte bei einem Barometerstand von 721,3 MM. ebenfalls den Siedepunkt 135° (uncor-

rigirt); sein specifisches Gewicht bei 0°, wurde zu 0,8266 gefunden.

Die physikalischen Eigenschaften der Hexylverbindungen aus Melampyrit und Mannit sind in nachfolgender Tabelle nebeneinandergestellt :

	Hexyljodür aus		Hexylen aus		Hexylalkohol aus	
	Melampyrit	Mannit	Melampyrit	Mannit	Melampyrit	Mannit
Siedepunkt	167°	165-167°	65-66°	65-66°	135°	135°
	MM.	MM.	MM.	MM.	MM.	MM.
Barometerstand	721,3	721,3	711,1	706	723	721,3
Spec. Gew. bei 0°	1,4526	1,4448 *)	0,6996	0,6997	0,8306	0,8266.

Die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen ist zu groß, als daß man nicht geneigt sein sollte, die geringen Verschiedenheiten in den specifischen Gewichten der Jodüre und der Hexylalkohole durch die Schwierigkeit der Reindarstellung dieser Körper zu erklären. Jeder Zweifel an der Identität der beiden Reihen von Verbindungen wird aber durch die Untersuchung der Oxydationsproducte der beiden Alkohole beseitigt.

4. *Oxydationsproducte der Hexylalkohole.*

4,8 Grm. Hexylalkohol aus Melampyrit wurden mit 18,5 Grm. saurem chromsaurem Kali, 36 Grm. Schwefelsäure und 48 Grm. Wasser eine Stunde lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und destillirt, bis keine Säure mehr überging. Das stark nach Buttersäure riechende Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft, das Natronsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die Säuren überdestillirt. Das schwefelsäurefreie Destillat wurde mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt; bei der Analyse der erhaltenen fünf Krystallisationen wurden folgende Resultate erhalten :

*) Nach Erlenmeyer und Wanklyn.

Berechnet für buttersaures Silber 55,38 pC. Ag.

1. Fraction.	0,0772 Grm. gaben 0,0429 Ag, d. i. 55,57 pC. Ag.
2. Fraction.	0,0710 Grm. gaben 0,0397 Ag, d. i. 55,91 pC. Ag.
3. Fraction.	0,0601 Grm. gaben 0,0842 Ag, d. i. 56,90 pC. Ag.
4. Fraction.	0,0821 Grm. gaben 0,0497 Ag, d. i. 60,53 pC. Ag.
5. Fraction.	0,0305 Grm. gaben 0,0187 Ag, d. i. 61,31 pC. Ag.

Berechnet für essigsäures Silber 64,67 pC. Ag.

Bei der Oxydation des Hexylalkohols aus Melampyrit war demnach ein Gemenge von Buttersäure und Essigsäure entstanden. Die erhaltene Buttersäure charakterisirte sich als *normale* durch folgende Umstände.

Das buttersaure Silber der ersten und zweiten Fraction krystallisirte beim Verdunsten seiner Lösung unter dem Mikroskop in büschelförmig gruppirten Nadeln, wie solche für das normalbuttersaure Silber nachgewiesen sind, während die sehr charakteristischen viereckigen Blättchen des isobuttersauren Salzes nicht aufgefunden werden konnten. Zu weiterer Controle wurde die Löslichkeit des buttersauren Silbers in Wasser benutzt. Nach den Untersuchungen von Grünzweig *) lösen 100 Theile Wasser von 16° 0,413 Theile normalbuttersaures und 0,928 Theile isobuttersaures Silber. Von der ersten Fraction des Silberniederschlags lösten 100 Theile Wasser von 20° 0,6337 Theile.

13,6406 Grm. Lösung gaben 0,0632 Chlorsilber.

Wenn auch die gefundene Zahl mit der Löslichkeit des normalbuttersauren Silbers nicht genau übereinstimmt, so erklärt sich das genügend aus der höhern Temperatur und der geringen Verunreinigung mit essigsäurem Silber. Schliesslich wurde noch die zweite und dritte Fraction des Silbersalzes mittelst Chlorcalcium in Kalksalz übergeführt. Dieses zeigte die charakteristischen Eigenschaften des normalbuttersauren Kalkes. Beim Erwärmen der kalt gesättigten, in einem verschlossenen Glasrohr enthaltenen Lösung im Wasserbad schied

*) Diese Annalen 1882, 198.

sich buttersaurer Kalk in glänzenden Nadeln und Schuppen aus und löste sich beim Erkalten langsam aber vollständig wieder auf. Die Krystallform stimmte ebenfalls mit der des normalen Kalksalzes überein. Nach Grünfzweig ist die Zusammensetzung des normalbuttersauren Kalkes $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ und die des isobuttersauren Kalkes $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Leider reichte mein Material nicht aus, um ein vollkommen reines Kalksalz darzustellen; ein noch mit essigsaurem Kalk verunreinigtes Product gab über Schwefelsäure getrocknet folgende Resultate :

0,297 Grm. verloren bei 100° 0,0257 Wasser und hinterließen beim Glühen 0,0765 CaO.

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	174	75,00	—
Ca	40	17,24	18,38
H_2O	18	7,76	8,65
	232	100,00.	

Die Oxydation des Hexylalkohols aus Mannit wurde ebenfalls in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Bei einem Versuche wurden 32 Grm. Alkohol, 128 Grm. saures chromsaures Kali, 171 Grm. Schwefelsäure und 512 Grm. Wasser angewandt. Das chromsaure Kali wurde in einem Kolben mit dem noch warmen Gemisch von Schwefelsäure und Wasser übergossen und geschüttelt, bis es sich gelöst hatte; hierauf wurde der Kolben mit einem aufsteigenden Kühler verbunden und auf dem Wasserbad erwärmt, während man den Alkohol durch eine Hahnbürette nach und nach zufließen liefs. Nachdem sämtlicher Hexylalkohol zugesetzt war, wurde noch drei Stunden lang erhitzt, dann die Flüssigkeit stark verdünnt und abdestillirt. Zusatz von Wasser und Destillation wurden mehrmals wiederholt, bis keine freie Säure mehr überging. Von dem sauren Destillat trennte sich beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron eine leichte, ölige Flüssigkeit, welche wiederholt mit kohlensaurem Natron geschüttelt und mit Chlor-

calcium getrocknet wurde. Bei der damit vorgenommenen fractionirten Destillation erwies sie sich als ein Gemisch mehrerer Körper, welche jedoch bei der geringen Menge nicht rein erhalten werden konnten. Die Lösung des Natronsalzes wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt und die Säuren abdestillirt. Das schwefelsäurefreie Destillat wurde mit kohlensaurem Silber fractionirt gesättigt; es wurden 10 Krystallisationen erhalten, welche bei der Analyse folgende Resultate gaben :

Berechnet für buttersaures Silber 55,38 pC. Ag.		
1. Fraction.	0,1351 Grm. gaben	0,0765 Ag, d. i. 56,62 pC. Ag.
2. Fraction.	0,1173 Grm. gaben	0,0692 Ag, d. i. 58,99 pC. Ag.
3. Fraction.	0,0533 Grm. gaben	0,0321 Ag, d. i. 60,22 pC. Ag.
4. Fraction.	0,0915 Grm. gaben	0,0563 Ag, d. i. 61,53 pC. Ag.
5. Fraction.	0,1478 Grm. gaben	0,0927 Ag, d. i. 62,72 pC. Ag.
6. Fraction.	0,1183 Grm. gaben	0,0742 Ag, d. i. 62,72 pC. Ag.
7. Fraction.	0,0741 Grm. gaben	0,0467 Ag, d. i. 63,02 pC. Ag.
8. Fraction.	0,1163 Grm. gaben	0,0734 Ag, d. i. 63,11 pC. Ag.
9. Fraction.	0,0424 Grm. gaben	0,0266 Ag, d. i. 62,74 pC. Ag.
10. Fraction.	0,0557 Grm. gaben	0,0351 Ag, d. i. 63,02 pC. Ag.
Berechnet für essigsaures Silber 64,67 pC. Ag.		

Auffallend ist die geringe Menge von Buttersäure, welche bei diesem Versuch neben sehr viel Essigsäure erhalten wurde. Bei einem zweiten Versuch wurden 2,5 Grm. Hexylalkohol mit 9,6 Grm. saurem chromsaurem Kali, 18 Grm. Schwefelsäure und 25 Grm. Wasser eine Stunde lang am aufsteigenden Kühler erhitzt. Das Destillat wurde ganz in oben angegebener Weise behandelt und bei der fractionirten Sättigung mit kohlensaurem Silber vier Krystallisationen erhalten. Nur in der 3. und 4. Fraction wurde der Silbergehalt bestimmt, während die beiden ersten Fractionen in Kalksalz übergeführt wurden.

Berechnet für buttersaures Silber 55,38 pC. Ag.		
3. Fraction.	0,0856 Grm. gaben	0,0476 Ag, d. i. 55,61 pC. Ag.
4. Fraction.	0,0514 Grm. gaben	0,0313 Ag, d. i. 60,89 pC. Ag.
Berechnet für essigsaures Silber 64,67 pC. Ag.		

Das buttersaure Silber der ersten Fractionen von beiden Darstellungen zeigte beim Verdunsten seiner Lösung unter dem Mikroskop dieselben büschelförmig gruppirten Nadeln, wie das aus Melampyrithexylalkohol erhaltene Silbersalz. Auch hier waren die viereckigen Blättchen des isobuttersauren Silbers nicht aufzufinden. Das aus den ersten Fractionen mittelst Chlorcalcium dargestellte Kalksalz zeigte alle Eigenschaften des *normalen buttersauren Kalkes*, insbesondere die Ausscheidung des Salzes beim Erwärmen der kalt gesättigten wässrigen Lösung.

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß Schorlemmer *) vor Kurzem aus Hexylhydrür, welches einerseits aus Petroleum abgeschieden, andererseits aus Mannit dargestellt war, einen secundären Alkohol erhielt, welcher trotz des dafür angegebenen höheren Siedepunktes (140°), doch mit dem Hexylalkohol von Erlenmeyer und Wanklyn identisch zu sein scheint, und daß Schorlemmer bei der Oxydation dieses Alkohols *Normalbuttersäure* und Essigsäure bekam.

Wenn man nicht annehmen will, daß bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dulcit die Kohlenstoffkette desselben sich umlagere, so dürfte es nach den Resultaten vorliegender Untersuchung kaum mehr möglich sein, für den Dulcit eine andere Bindungsweise der Kohlenstoffatome vorauszusetzen, als für den Mannit. Wenn man auch Grund genug hat, den Mannit noch fernerhin als normalen sechsatomigen Alkohol zu betrachten, so ist doch die Frage nach der Constitution des Dulcits wieder in die Ferne gerückt und ihre Lösung nur von weiteren Untersuchungen zu erwarten.

Erlenmeyer's Laboratorium in München.

*) Diese Annalen **161**, 271 und 275.

Ueber die Umwandlung von Amylen in einen Amylalkohol mittelst Schwefelsäure;

von *Flavitzky* *).

Berthelot ***) giebt an, daß sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen geringe Mengen von Amylenhydrat bilden; Erlenmeyer ***) jedoch beobachtete bei Wiederholung dieser Versuche nur die Bildung von Polymeren des Amylens, namentlich von Diamylen. Auch das Isobutylen wird durch Schwefelsäure leicht polymerisirt; nichts destoweniger gelang es Butlerow †), dasselbe unter gewissen Bedingungen durch Schwefelsäure in Trimethylcarbinol umzuwandeln. Diefs führte mich zu der Vermuthung, daß auch Amylen mit Schwefelsäure verbunden werden könne und es gelang mir in der That vermittelt des continuirlich wirkenden Apparates, welcher von Butlerow construiert und in der Zeitschrift der russischen chemischen Gesellschaft 1870, 106 beschrieben ist, diese Umwandlung auszuführen. Ich wendete zu dem Versuch eine Mischung aus 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser an. Das Amylen wurde im Dampfzustand der Einwirkung der Säure ausgesetzt, in der Art, daß man es bei gewöhnlicher Temperatur durch einen langsamen Strom von Kohlensäure mitführen liefs. So löst sich ein Theil des Amylens (etwas mehr als die Hälfte) in der Säure auf, ein anderer Theil verwandelt sich in einen bei 155 bis 160° siedenden Kohlenwasserstoff, der ohne Zweifel der Hauptsache nach Diamylen ist.

*) Aus d. Bulletin de l'acad. imp. de sc. de St. Pétersbourg 18, 78 mitgetheilt.

**) Diese Annalen 127, 71.

***) Zeitschrift für Chemie 1865, 362.

†) Zeitschrift für Chemie 1870, 236.

Die saure Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt und destillirt. Aus dem Destillat schied sich beim Sättigen mit Potasche der gebildete Alkohol als aufschwimmende Schicht ab. Dieser Alkohol zeigte jedoch, nachdem er zuerst mit Potasche, dann mit wasserfreiem Baryt getrocknet war, keinen constanten Siedepunkt, sondern destillirte bei 100 bis 108°. Auch durch mehrfach wiederholtes Fractioniren gelang es nicht, die Substanz auf den Siedepunkt des Amylenhydrats (105 bis 108°) zu bringen und mehr als die Hälfte ging bei 102 bis 104 über. Verschiedene Portionen des Alkohols wurden mittelst Phosphorsuperchlorid in Chlorür umgewandelt. Das Chlorür zeigte den der Formel $C_5H_{11}Cl$ entsprechenden Chlorgehalt und kochte bei 85 bis 87°, was nach Berthelot der Siedepunkt des Chlorwasserstoffamylens ist. Bei gemäßigter Oxydation mittelst chromsauren Kali's und verdünnter Schwefelsäure lieferte der Alkohol gemeines Aceton. Methylpseudopropylketon, welches das normale Oxydationsproduct des Amylenhydrats sein sollte, konnte bis jetzt bei der Oxydation des Alkohols noch nicht in reinem Zustand erhalten werden, möglicherweise könnte dieses selbst unmittelbar weiter zu gewöhnlichem Aceton und Essigsäure oxydirt werden. Der Siedepunkt des erhaltenen Alkohols könnte übrigens auch auf die Gegenwart von Dimethyläthylcarbinol (tertiärem Amylalkohol) hinweisen, und diese wäre nicht ausgeschlossen, wenn das angewendete Amylen selbst verschiedene Isomere enthalten hätte.

Dieses Amylen war aus der bekannten Fabrik von L. C. Marquart in Bonn bezogen und mittelst Chlorzink aus gewöhnlichem Amylalkohol dargestellt. Vor der Anwendung habe ich dasselbe mehrfach wiederholt fractionirt, konnte es jedoch nicht auf einen ganz constanten Siedepunkt bringen, und es ist nicht undenkbar, daß das Amylen durch ein so

energisch wirkendes Agens wie Chlorzink isomere Umwandlung erleiden könne.

Wie dem auch sein möge, die Constitution des von mir erhaltenen Alkohols muss ich zur Zeit noch unentschieden lassen.

Aus Prof. Butlerow's Laboratorium, 2/14. Mai 1872.

Erklärung.

Ein von Herrn Dr. Sprengel unter dem 1. Nov. 1872 an mich gerichtetes Schreiben, worin es heisst: „Es wird Ihnen vielleicht die Beobachtung nicht entgangen sein, dass die Erfindung der Wasserluftpumpe, welche Sie gemäß Ihrer 1868 veröffentlichten Abhandlung über das Auswaschen der Niederschläge nach dem Princip meiner Quecksilberluftpumpe construirt haben, fast überall Ihnen zugeschrieben wird“, veranlasst mich zu folgender Erklärung:

Die interessante Entdeckung, dass man mittelst abfließender Flüssigkeitssäulen ein vollkommeneres Vacuum herstellen kann, als es mit den bisher gebräuchlichen Luftpumpen möglich war, gehört einzig und allein Herrn Dr. Sprengel an. Derselbe hebt in seiner Abhandlung über das Vacuum (Journal of the Chemical Society, January 1865) besonders hervor, dass Wasser in praktischer Hinsicht die einzige Flüssigkeit sei, welche als Ersatz für das bei dem von ihm beschriebenen Instrumente benutzte Quecksilber in Betracht kommen könne, und dass es nicht unwahrscheinlich sei, dass ein solches für Wasser eingerichtetes Instrument Vortheile besitzen möchte, welche Luftpumpen von anderer Construction nicht haben, besonders in hügeligen Gegenden, wo das belangreiche Volumen

eines natürlichen Wasserfalls (waterfall) verwerthet werden könne; bei den gleich darauf folgenden theoretischen Betrachtungen über die Wirkungsweise seines Instruments wird bemerkt, daß dasselbe lediglich eine Umkehrung des Wassertrommelgebläses sei, mit der Erweiterung (addition), daß die Zufuhr der Luft eine beschränkte, die bei dem Wassertrommelgebläse eine unbeschränkte sei.

Wenn man mir, Angesichts dieses Jedermann offen vorliegenden Sachverhalts, wie ich aus Herrn Dr. Sprengel's Brief an mich schliessen muß, einen Antheil an dessen Entdeckung zuschreibt, so kann ich dieß nur um so lebhafter bedauern, als ich mich in meiner Abhandlung über die neue Filtrirmethode, den Ansprüchen des Herrn Dr. Sprengel gegenüber, unmöglich hätte loyaler und präciser ausdrücken können, als es von mir geschehen ist. Ich habe dort ausdrücklich erwähnt, daß ich die zu den Filtrationen benutzte, von mir ausführlich beschriebene Pumpe nach dem Principe der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe construirt habe; es war dieß der einzige von Herrn Dr. Sprengel beschriebene derartige Apparat, auf den ich mich also auch lediglich nur habe beziehen können.

Heidelberg, den 5. Nov. 1872.

R. Bunsen.

Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Amine;

von *Victor Meyer* und *O. Stüber*.

(Eingelaufen den 17. September 1872.)

Im Anschluss an Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole veröffentlichte der Eine von uns *) vor etwa zwei Jahren eine Regel über die Substitution der aromatischen Amine, welche der Thatsache Ausdruck geben sollte, dass bei den durch directe Substitution des Anilins und Toluidins durch Chlor, Brom, Jod und NO_2 entstehenden Substitutionsproducten die neu eintretenden Gruppen (im Sinne der bei den Benzolderivaten gegenwärtig gebräuchlichen Ausdrucksweise) die der Amidgruppe benachbarte Stellung einnehmen. Die Grundlagen, auf welche diese Regel sich stützte, sind wesentlich zweierlei Natur; bei den Substitutionsproducten des Anilins ergab sich die benachbarte Stellung aus der Annahme, dass in dem Chinon und den auf dasselbe zurückführbaren Körpern die Seitenketten benachbart ständen. Bei den Derivaten des Toluidins hingegen war die Ansicht zu Grunde gelegt, dass die Glieder der Oxybenzoëreihe in die Reihe der Isophtalsäure (und demnach die der Salicylreihe in die der Phtalsäure) gehören. Beide Anschauungen sind bekanntlich in neuester Zeit verschiedentlich Gegenstand der Discussion gewesen. Was die letztere, die über die Constitution der Oxybenzoëreihe, betrifft, so wird die Richtigkeit derselben gegenwärtig wohl von Niemand mehr bezweifelt werden.

*) Diese Annalen **156**, 265.

Diese Ansicht wurde bekanntlich zuerst auf Grund der Umwandlung der Sulfobenzoësäure und der Monobrombenzoësäure in Isophthalsäure ausgesprochen. Obwohl diese beiden Umwandlungen übereinstimmend zu dem nämlichen Resultate führten, so sind doch zu verschiedenen Malen Bedenken gegen die aus denselben gezogenen Schlüsse geäußert worden, obgleich keine Thatsache bekannt war, welche mit denselben in Widerspruch steht.

Diese Bedenken sind indessen durch die übereinstimmenden Resultate der Untersuchungen von Ramsay und Fittig*) einerseits und von Hübner und Jannasch**) andererseits definitiv beseitigt. Die vorher citirten Arbeiten hatten für die Oxybenzoëreihe den Zusammenhang mit der Isophthalsäure nachgewiesen, während der der Paraoxybenzoëreihe mit der Terephthalsäure schon seit lange nachgewiesen ist und neuerdings nochmals von Remsen durch Ueberführung der Parasulfobenzoësäure in Terephthalsäure (mittels ameisensaurem Natron) festgestellt wurde.

Wenn demnach der Eine von uns die Zusammengehörigkeit der Salicylreihe mit der Phthalsäure schon seit Jahren behauptete, so waren speciell für diesen Schluss allerdings keine thatsächlichen Belege vorhanden und derselbe war nur durch Ausschließung der übrigen Möglichkeiten begründet. Nachdem diese Lücke nun durch die vorher citirten Untersuchungen (Umwandlung der Toluolsulfosäure und des Bromtoluols der Salicylreihe in Fittig's Orthotoluylsäure) in befriedigender Weise ausgefüllt ist, fällt der letzte Grund fort, die von dem Einen von uns vertheidigten Anschauungen zu bezweifeln, und die nachstehende Zusammenstellung muß, so weit es mit

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 584.

**) Daselbst 706.

den heute der chemischen Färbung überhaupt zugänglichen Mitteln möglich ist, als festgestellt betrachtet werden.

Salicylsäure, Oxybenzoesäure, Parakymonsäure,
Orthotoluylsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure,
(Phthalsäure)

Weniger bestimmte Anhaltspunkte besitzen wir zur Be-
urtheilung der Stellung des Chinons. Die gewöhnlich ange-
nommene Zusammengehörigkeit desselben mit der Phthalsäure
(für welche indessen ein zwingender Beweis nie gegeben
worden ist) ist bekanntlich durch neuere Untersuchungen
ernstlich in Zweifel gezogen worden, und wir haben uns
daher vielfach schon seit langer Zeit mit Versuchen zur Ent-
scheidung dieser Frage beschäftigt, die indess sämmtlich er-
folglos blieben und deren einige inzwischen mit gleich un-
günstigem Erfolge von anderen Forschern angestellt und
veröffentlicht sind. Es wurde versucht, das jodirte Anilin
durch Behandlung mit Kohlensäure und Natrium in Amidon-
benzoësäure überzuführen; phenolsulfosaures, anisolsulfosaures
Kali wurden mit aeneisensaurem Natron geschmolzen, letzteres
auch mit Cyankalium zu destilliren versucht; phenolsulfosaures
Satz mit Fünffach-Chlorphosphor behandelt, in der Hoffnung
eine Chlorbenzolsulfosäure zu erzeugen, welche mit Cyan-
kalium destillirt werden sollte; endlich wurde die chinon-
liefernde Modification des Phenyldiamins (Schmelzpunkt 140°)
nach Hofmann's Methode in eine Dicarbonsäure überzu-
führen gesucht. Alle diese Versuche blieben ohne Erfolg.
Es sei gestattet, noch einen der von dem Einen von uns zu
gleichem Zwecke angestellten Versuche etwas ausführlicher
zu besprechen, da derselbe, wenn gleich im Hauptpunkte
ohne Erfolg, doch zur Feststellung einiger neuen Thatsachen
geführt hat. Der diesem Versuche zu Grunde liegende Ge-
danke war folgender: Bekanntlich haben A d o r und V. M e y e r
die Sulfanilsäure (die der Parareihe angehörige Modification
der Amidobenzolsulfosäure) in Resorcin einerseits und Tere-

phalsäure andererseits übergeführt. Es sollte nun versucht werden, die der Sulfanilsäure isomere Amidobenzolsulfosäure, welche durch Lösen von Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure und Reduction der gebildeten Nitrobenzolsulfosäure entsteht, durch die gleiche Behandlung, welche bei der Sulfanilsäure angewandt war, in ein Dioxybenzol (Brenzcatechin oder Hydrochinon) einerseits und in eine Dicarbonsäure (Isophtalsäure oder Phtalsäure) andererseits überzuführen. Damit dieser Versuch Beweiskraft habe, war zuerst nachzuweisen, daß die Nitrobenzolsulfosäure ein einheitliches chemisches Individuum sei. Zu diesem Zwecke wurden 50 Grm. Nitrobenzol (Siedepunkt 203 bis 205° C.) mit 200 Grm. Nordhäuser Schwefelsäure digerirt, bis die Flüssigkeit auf Wasserzusatz sich nicht mehr trübte und auf bekannte Art das Barytsalz der Nitrobenzolsulfosäure bereitet. Es wurde nun das aus der heißen wässerigen Lösung desselben zuerst Auskrystallisirende für sich gesammelt, die Mutterlauge eingedampft und die nun folgenden Krystallisationen entfernt, bis nur noch eine ganz geringe Quantität Mutterlauge vorhanden war. Die hieraus erhaltene Portion wurde ebenfalls gesammelt; sämtliche Krystallisationen besaßen genau denselben Habitus. Mit der ersten und letzten Portion wurden Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen, nachdem beide, um eine anhaftende bräunliche Färbung zu entfernen, zuvor unter gleichen Bedingungen aus wenig Wasser umkrystallisirt worden waren.

Erste Portion: 6,1815 Grm. der bei 21° C. gesättigten wässerigen Lösung hinterließen nach dem Eindampfen 0,2586 bei 150° getrocknetes Barytsalz.

Letzte Portion: 7,7118 Grm. der bei 21° C. gesättigten wässerigen Lösung hinterließen nach dem Eindampfen 0,3183 bei 150° getrocknetes Barytsalz.

Tausend Theile Wasser lösen demnach bei 21° C.:

Erste Portion	Letzte Portion
43,7	43,1

Es ist somit nachgewiesen, daß die Nitrobenzolsulfosäure ein einheitliches chemisches Individuum ist, und es muß demnach auch die durch Reduktion derselben entstehende Amidobenzolsulfosäure (von welcher zu den folgenden Versuchen etwa 200 Grm. verwandt wurden) als solches betrachtet werden. Ueber die Eigenschaften der Amidobenzolsulfosäure ist dem Bekannten nichts hinzuzufügen, nur sei bemerkt, daß dieselbe, verschieden von der Sulfanilsäure, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure keinen Chinongeruch entwickelt. Leitet man durch die feingepulverte und in Alkohol suspendirte Amidobenzolsulfosäure einen Strom salpetriger Säure, so wird sie unter gleichen Erscheinungen wie die Sulfanilsäure in eine Diazoverbindung umgewandelt. Diese bildet ein weißes, in Alkohol fast unlösliches, auch in Wasser wenig lösliches Pulver, das unter dem Mikroskop undeutlich ausgebildete durchsichtige Prismen erkennen läßt. Sie ist sehr beständig, Alkalien färben sie gelb, Ammoniak giebt in der Kälte unter rother Färbung Stickstoffentwicklung, beim Erhitzen verbrennt sie ohne Explosion. Beim Kochen mit Wasser, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff liefert sie die entsprechenden in Wasser löslichen Sulfosäuren, während die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei von regenerirter Amidobenzolsulfosäure erstarrt. Dieses Verhalten (Rückbildung von Amidobenzolsulfosäure) beweist, daß das Diazoderivat nicht wie das der Sulfanilsäure die Formel $C_6H_4SO_3.N_2$ hat, sondern daß dasselbe eine Diazoamidoverbindung ist, deren Zusammensetzung vermuthlich der der Diazoamidobenzoësäure entspricht.

Um diese Verbindung in eine Dicarbonsäure überzuführen, wurde sie zunächst in eine Chlorbenzolsulfosäure umgewandelt und deren Kalisalz mit Cyankalium destillirt. Die Umwandlung in Chlorbenzolsulfosäure geschieht leicht durch Kochen mit rauchender Salzsäure, Eindampfen und Aufnehmen

mit wenig Wasser, wobei die Amidobenzolsulfosäure ungelöst bleibt.

Das Kalisalz der Chlorbenzolsulfosäure wurde mit Cyan-
kalium destillirt; hierbei gingen Oeltropfen über, die beim
Erkalten krystallinisch erstarrten. Allein das so gebildete
Cyanür trat nur in so geringer Menge auf, daß es nicht mög-
lich war, eine zur Analyse ausreichende Quantität zu gewin-
nen, trotzdem die Versuche auf jede Weise modificirt wurden.
Etwa 20 Destillationen, sowohl der reinen Mischung als unter
Zusatz von Sand oder Eisenfeilspänen, ergaben stets so ge-
ringe Ausbeute, daß ein Schluß auf die Constitution der zu
Grunde liegenden Stoffe mit einiger Sicherheit nicht hätte
gezogen werden können, und die Versuche wurden daher
aufgegeben. Das erhaltene Nitril, trotz seiner geringen Menge,
wurde indess dennoch in die zugehörige Säure umgewandelt.
Abgepreßt und mit Wasser gewaschen, stellte es eine deut-
lich krystallinische, in Wasser unlösliche Masse dar, welche
von alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung zersetzt
wurde. Der Alkohol wurde abdestillirt, die rückständige Masse
in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die niederfallende
Säure charakterisirte sich durch ihre Eigenschaften als Iso-
phthalsäure; sie löste sich in Aether, eben so in heissem Was-
ser, aus welchem sie sich beim Erkalten in weissen Flocken
abschied. Sie war schmelzbar, schmolz indessen noch nicht
bei 280° C. Trotz aller Mühe gelang es nicht, eine zur Ana-
lyse ausreichende Quantität derselben zu gewinnen.

Trotz so vieler Versuche ist demnach die Constitution
der Chinonreihe auch heute noch nicht mit Sicherheit festge-
stellt und die Eingangs erwähnte Regelmäßigkeit steht, wenig-
stens so weit sie sich auf Anilinderivate bezieht, nur eben so
fest als unsere Ansicht von der Constitution des Chinons,
während sie bei den Toluidinderivaten, wie Anfangs besprochen,
mit gröfserer Sicherheit feststeht. Wir bemerken dies aus-

drücklich, um kund zu geben, daß, wenn wir die Regel für das Anilin als gültig betrachten, diese Voraussetzung mit der Annahme der 1,2-Stellung des Chinons steht und fällt *).

Die im Folgenden zu beschreibenden Experimente sind angestellt, um die Prozesse aufzuklären, welche stattfinden, wenn anders wirkende Kräfte sich der anziehenden Wirkung, die die Amidgruppe auf Cl, Br u. s. w. ausübt, entgegenstellen; als entgegentwirkende Kraft haben wir die Abstofsung benutzt, die zwei Bromatome beim Eintritt in das Benzol **) aufeinander ausüben.

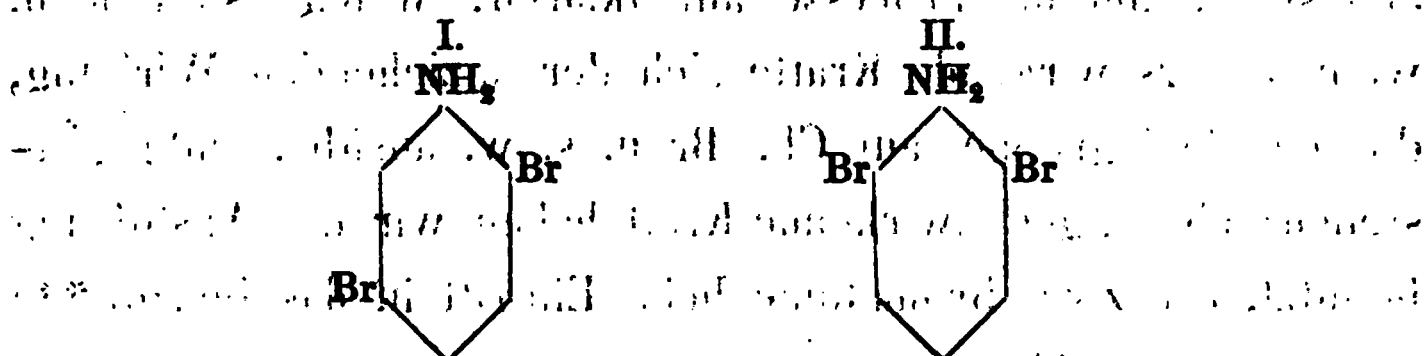
Die Frage, mit deren Lösung wir uns zunächst beschäftigt haben, ist kurz die folgende: Durch Bromirung von Anilin resp. Acetanilid entsteht das 1,2-Bromanilin ***), und diese Verbindung geht durch weitere Einwirkung des Broms in Dibromanilin über. Welches ist nun die Constitution des so entstehenden Dibromanilins? Offenbar ist die Frage für das erwähnte Thema von hohem Interesse, denn es stehen hier zwei entgegengesetzt wirkende Kräfte einander gegenüber und der Versuch mußte entscheiden, welche von beiden überwiege. Das durch directe Bromirung des Benzols entstehende Dibrombenzol besitzt bekanntlich nach Versuchen des Einen von uns die Stellung 1,4; wenn nun bei der Bildung des

*) Die so eben erschienene Arbeit von Salkowski (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 35, 722), welche die schon kürzlich von mir (daselbst 636) vermuthete 1,2-Stellung des Griess'schen Phenylendiamins beweist, hebt die Gültigkeit der Regel, auch abgesehen von allen Vorstellungen über die Constitution des Chinons, für das Nitranilin auf. V. Meyer.

**) V. Meyer, diese Annalen 156, 281.

***) Auch die Constitution dieser Verbindung erscheint nach den neueren Untersuchungen weniger sicher festgestellt, als man bisher zu glauben geneigt war.

Dibromanilins die diese Stellung veranlassende Abstoßung der Bromatome überwiegt, so muß das Dibromanilin die in der mit I. bezeichneten Formel ausgedrückte Stellung besitzen; überwiegt dagegen die Anziehung der Amidgruppe, so muß auch das zweite Bromatom sich ihr benachbart stellen, d. h. das Dibromanilin erhält die Formel II.:



Im ersten Falle wäre das Dibromanilin das Amidoderivat des bekannten festen Dibrombenzols, im zweiten Falle würde sich das Dibromanilin von einem anderen Dibrombenzol ableiten; wir mußten daher die NH_2 -Gruppe im Dibromanilin durch Wasserstoff ersetzen und das so entstehende Dibrombenzol untersuchen. Diese Frage schien nun schon im Voraus entschieden zu sein. Man nahm nämlich bisher an, daß das durch Nitrirung des festen (1,4)-Dibrombenzols und Reduction der Nitrogruppe zu NH_2 entstehende Dibromanilin mit dem gewöhnlichen Dibromanilin identisch sei; Kekulé sagt z. B. in seinem Lehrbuch bei der Beschreibung des gewöhnlichen Dibromanilins (2, 635): „Riche und Bérard erhielten dieselbe Substanz, indem sie Mononitrobibrombenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium behandelten.“

Hiernach wäre die Regel von der Anziehung der Amidgruppe für Brom, für bereits bromhaltige Amine wenigstens, umgestoßen; denn das feste Dibrombenzol kann wegen seiner symmetrischen Constitution (1,4) nur ein einziges Amidoderivat liefern (Formel I.), in welchem also das eine Bromatom dieser NH_2 -Gruppe nicht benachbart steht. Allein da eine solche Annahme mit unserer Regel im Widerspruch steht, so hielten

wir es für möglich, daß die vorliegenden Versuche Anthranol enthalten. Unsere Versuche haben diese Vermuthung durchaus bestätigt; wir fanden nämlich, daß sich das Dibromanilin aus Anilin nicht vom festen, sondern von einem flüssigen Dibrombenzol ableitet, und daß dasselbe daher verschieden von dem von Riche und Bérard erhaltenen ist. (Ubrigens haben Riche und Bérard*) selbst die Identität beider Verbindungen keineswegs mit großer Bestimmtheit hervorgegeben über die Eigenschaften ihres Dibromanilins nichts an und sagen nur, daß sie im Wesentlichen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen.)

Flüssiges Dibrombenzol aus Dibromanilin.

Das zu den Versuchen verwandte Dibromanilin wurde auf die bekannte Art durch Bromirung von Acetanilid und Eliminirung der Acetylgruppe durch Kalien erhalten.

Das Acetanilid wurde unter Wasser (in Portionen von 10 Grammen) mit 4 Atömgewichten Brom behandelt, mit der Vorsicht, das Brom in kleinen Quantitäten und möglichst langsam zuzusetzen, da bei Zusatz von größeren Mengen Brom leicht Verharzung eintritt. Die Harzbildung kann jedoch gänzlich vermieden werden, wenn man jede Erwärmung der Flüssigkeit durch sehr langsames Eintragen des Broms und fortwährendes Schütteln verhindert. Das so erhaltene Dibromacetanilid wurde durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler zersetzt, und so sogleich schon krystallisirtes, etwas gelbgefärbtes Dibromanilin erhalten.

Um aus dem Dibromanilin die NH_2 -Gruppe zu entfernen, wurde dasselbe in Salpetrigsäureäther enthaltenden Alkohol

17.76	0.00	0.01	0.01
17.76	0.00	0.01	0.01
17.76	0.00	0.01	0.01

*) Compt. rend. 59, 142.

langsam eingetragen. Schon in der Kälte beginnt die Reaction, beim Erwärmen nimmt sie zu und es entwickeln sich Ströme von Stickstoff und Aldehyd, die so stürmisch auftreten, dass es nothwendig ist, die Reaction in geräumigen Kolben vor sich gehen zu lassen, um ein Ueberschäumen zu verhindern.

Nach Beendigung der Reaction ist die Flüssigkeit tief braunroth gefärbt und scheidet auf Zusatz von Wasser ein dunkles Oel ab, das sich schon durch den Geruch als ein gebromtes Benzol zu erkennen giebt. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen, mit Wasserdämpfen destillirt, um es von dem gleichzeitig sich bildenden Harz zu trennen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

So behandelt bildet dasselbe eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von dem angenehmen Geruch der gebromten Benzole. Es siedet (uncorrigirt) bei circa 215°C. und erstarrt in der Kälte nicht, selbst nicht in einer Mischung von Chlorcalcium und Schnee, welche eine Temperatur von -28°C. hatte. Nachdem es längere Zeit in dieser Kältemischung stand, wurde es darin mit einem scharfen Glasstabe berührt, und mit diesem an den Wänden des Gefäßes innerhalb der Flüssigkeit gekratzt; allein auch unter diesen Umständen blieb bei der niedrigen Temperatur das Oel vollständig klar und dünnflüssig.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dibrombenzols.

0,1750 Grm. Substanz gaben (nach Carius' Methode oxydirt) 0,2709 AgBr und 0,0044 Ag.

0,2491 Grm. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2739 CO_2 und 0,0508 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
Br_2	160	67,80	67,71
C_6	72	30,50	29,99
H_4	4	1,70	2,24
	236	100,00	100,00 (*)

Bei der Destillation dieses Körpers beobachteten wir, daß sich in der Abflußröhre des Destillationskölbchens, als die letzten Tropfen übergingen, schöne nadelförmige Krystalle ansetzten, deren Menge indeß nur einige Milligramme betrug; sie zeigten einen Schmelzpunkt von circa $+15^{\circ}\text{C}$. Wir vermutheten, daß dieselben eine neue Modification des Tribrombenzols darstellten, die dadurch entstanden sein konnte, daß das zur Darstellung des Dibrombenzols verwandte Dibromanilin mit einer Spur Tribromanilin verunreinigt war. Diese Vermuthung wurde später durch einen directen Versuch bestätigt.

An der Verschiedenheit des von uns erhaltenen flüssigen Dibrombenzols von dem bekannten krystallisirten, bei $+89^{\circ}$ schmelzenden Dibrombenzol kann nach dem Gesagten nicht gezweifelt werden, und es ist hierdurch die Verschiedenheit des von Riché und Bérard aus festem Dibrombenzol erhaltenen Dibromanilins von dem gewöhnlichen Dibromanilin bewiesen. Von den oben aufgestellten Formeln ist somit die der Regel widersprechende Formel I. widerlegt; sollte nun, wie es uns wahrscheinlich ist, die Formel II. wirklich die Constitution des Dibromanilins ausdrücken, so muß die Stellung der Bromatome in unserem flüssigen Dibrombenzol die des Isoxylois 1,3 sein. Leider ist es uns nicht gelungen, diese Ansicht experimentell zu beweisen. Wir haben nämlich versucht, das flüssige Dibrombenzol, wie früher das feste, zu methylinen; allein wir fanden bei demselben die schon mehrfach, und zwar bei Verbindungen der Oxybenzoesäure beobachtete Eigenschaft, der Fäti g'schen Methode der Methylierung nicht zugänglich zu sein. In einen Kolben, welcher über Chlorcalcium getrockneten Aether enthielt und mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbunden war, brachten wir 12,5 Grm. blankes Natrium in feinen Scheiben und ließen die Mischung circa

15 Stunden in der Kälte stehen, bis die Wasserstoffentwickelung völlig beendigt war. Hierauf wurden 16,5 Grm. flüssiges gut getrocknetes Dibrombenzol und 32,6 Grm. Jodmethyl hinzugebracht. Das Gemisch wurde in der Kälte mehrere Tage sich selbst überlassen. Im Verlauf dieser Zeit schied sich zwar eine nicht unbedeutende Salzmenge ab, allein dieselbe bestand fast nur aus dem sich zersetzenden Jodmethyl, ohne dass die gewünschte Reaction eingetreten war. Die Mischung wurde nun im Wasserbade längere Zeit gekocht, allein das Dibrombenzol verhielt sich auch so völlig indifferent.

Nachdem die Mischung noch einige Tage gestanden hatte, wurde sie filtrirt, der Aether im Wasserbad abdestillirt, das zurückbleibende Oel öfters mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Wir müssen hier bemerken, dass das Dibrombenzol durch die Einwirkung des Natriums eine geringe Veränderung erlitten hatte; es hatte einen unangenehmen Geruch angenommen und siedete weniger constant. Der grösste Theil des Oels ging zwar bis zu 245°C . über, allein zuletzt stieg das Thermometer rasch über 250°C . und nun destillirte ein widerlich riechendes, bräunliches Oel. Da dasselbe nur in sehr geringer Menge auftrat, so standen wir von einer Untersuchung desselben ab. Schon die ersten bei der Destillation übergelenden Tropfen sanken in Wasser sofort unter, es hatte sich also keine Spur eines Kohlenwasserstoffs der Benzolreihe gebildet. Auch als wir das wiedergewonnene Bromid (nach Wurtz's Methode) mit Chlorkohlensäureäther und einprocentigem Natriumamalgam behandelten, erhielten wir keine nennenswerthe Menge einer aromatischen Säure, sondern nur beträchtliche Mengen von Kohlensäureäther. Wir wollen indessen auf diesen Versuch keinen grossen Werth legen, da das flüssige Dibrombenzol schon der Bearbeitung nach Sder Fittig'schen Methode ausgesetzt war

und hierbei, wie erwähnt, eine gewisse Veränderung erlitten hatte.

Gelang es also auch nicht, die 1,3-Stellung des neuen Dibrombenzols direct zu beweisen, so ist doch durch unsere Versuche die der mehrfach erwähnten Regel widersprechende Ansicht, dass sich das Dibromanilin vom festen (1,4)-Dibrombenzol ableite, beseitigt.

Tribrombenzol aus Tribromanilin.

Es ist oben bei der Beschreibung des flüssigen Dibrombenzols ein Körper erwähnt worden, welcher in schönen Nadeln krystallisiert und bei circa 115° C. schmilzt.

Wir fanden denselben in geringer Menge beim Rectificiren des Dibrombenzols und hielten ihn seinen Bildungsweise nach für eine neue Modification des Tribrombenzols, welche ihre Entstehung einer Verunreinigung des Dibromanilins mit Spuren von Tribromanilin verdanken konnte. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir Tribromanilin dargestellt und dies mit Salpetrigsäureäther behandelt.

Schon in der Kälte macht sich die Reaction bemerkbar, erwärmt man die Flüssigkeit, so tritt reichliche Gasentwicklung ein und es scheiden sich beim Erkalten reichlich braune glänzende Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltrirt und aus dem Filtrat das gelöst Gebliebene durch Fällen mit Wasser oder durch weiteres Eindampfen gewonnen. Nach vergeblichen Versuchen, durch wiederholtes Umkrystallisiren, aus Alkohol den braunen Farbstoff zu entfernen, wurde der Körper abgepresst, gepulvert und destillirt. Die Destillation wurde in einem Kölbchen vorgenommen, welches nur eine ganz kurze Abflusstöhre hatte, da der Körper bei der geringsten Temperaturabnahme steinartig erstarrt und so leicht eine Verstopfung der Kühlröhre herbeiführt. Durch Umkrystallisiren des Destillats aus grösseren Mengen siedenden Alko-

hols erhält man die Substanz leicht in feinen, blendend-weißen, seideglänzenden Nadeln. Das Aussehen dieses Körpers stimmt mit dem der vorerwähnten Substanz (die sich bei der Fractionirung des flüssigen Dibrombenzols als Nebenproduct abgeschieden hatte), so überein, daß wir an ihrer Identität nicht zweifeln.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag (sowohl bei dem aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten, als auch bei dem durch Sublimation im Wasserbad gereinigten Product) bei $118,5^{\circ}\text{C}$.

Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol; er sublimirt schon im Wasserbade in weißen breiten Nadeln, die der sublimirten Benzoesäure gleichen.

Da der Habitus und der Schmelzpunkt des Tribromanilins (117°C .) dem des Tribrombenzols sehr nahe liegt, so wurde, um sicher zu sein, daß hier keine Täuschung stattfinde, indem etwa diese Substanz unverändertes Tribromanilin sei oder wenigstens solches beigemengt enthalte, die Stickstoffprobe mit Kalium ausgeführt und daneben derselbe Versuch mit der gleichen Quantität Tribromanilin angestellt. Während bei dem Tribromanilin ein massenhafter Niederschlag von Berlinerblau erhalten wurde, blieb bei dem neuen Körper die Flüssigkeit auch nach mehreren Stunden vollständig klar, der Körper war demnach völlig frei von Stickstoff.

0,1078 Grm. Substanz gaben 0,1660 AgBr und 0,0150 Ag.

	Berechnet	Gefunden
--	-----------	----------

Br	76,19	75,83
----	-------	-------

Das bis jetzt bekannte Tribrombenzol bildet weiße, seideglänzende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Aether lösen und bei 44°C . schmelzen; es ist daher von dem von uns erhaltenen durchaus verschieden.

Die drei Modificationen des Dibrombenzols.

Von den drei nach Kekulé's Theorie existenzfähigen Modificationen des Dibrombenzols war bis zum Jahr 1869 nur die eine, das feste, bei 89° C. schmelzende Dibrombenzol bekannt und untersucht. Zwar liegt eine Notiz von Griess*) über ein isomeres öliges Dibrombenzol vor, welches dieser Chemiker durch Erhitzen von β -Diazobrombenzolperbromid (nach Hofmann'scher Nomenclatur) mit Soda erhielt. Allein derselbe giebt über Eigenschaften oder Derivate dieser Substanz nichts an, so daß dieselbe im Folgenden nicht mit in Betracht gezogen werden kann.

Nun fand Riese**) im Jahr 1869, daß bei der Darstellung des festen Dibrombenzols durch Einwirkung von Brom auf Benzol neben dem festen sich auch noch ein isomeres Dibrombenzol bildet, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Dasselbe erstarrt in der Kälte, schmilzt bei -19° C. und siedet bei circa 215° . Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure wird es unter spontaner Erwärmung gelöst und ein in Nadeln krystallisirendes Mononitroderivat gebildet, welches bei 58° C. schmilzt. Wir haben nun oben ebenfalls ein flüssiges Dibrombenzol beschrieben, das sich von dem Riese'schen Dibrombenzol in einigen Punkten unterscheidet, jedoch wieder in manchen Punkten denselben ähnlich ist, so daß es nicht möglich war, ohne Weiteres zu entscheiden, ob hier Identität oder Isomerie vorliege. Der Siedepunkt unseres Dibrombenzols liegt ebenfalls bei circa 215° C. und dasselbe liefert durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure auch ein in Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. Dagegen zeigt dasselbe einen merkbaren Unterschied in seinem Verhalten bei

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1867, 609.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 61; Riese, Dissertation, Zürich 1869.

Temperaturerniedrigung. Es konnte nämlich, wie erwähnt, in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee, welche -28°C . zeigte, nicht zum Erstarren gebracht werden. Eine weitere Verschiedenheit von dem Riese'schen Dibrombenzol ist die, dass es sich weder in kalter rauchender Salpetersäure löst, noch die mindeste Erwärmung mit derselben hervorbringt. Erst beim Erhitzen mit einer gröfseren Menge Salpetersäure wurde ein Nitroderivat erhalten, welches den constanten Schmelzpunkt 60 bis 61°C . zeigte.

Trotzdem hier Unterschiede vorliegen, so waren dieselben doch nicht so bedeutend, um nicht möglicherweise von Verunreinigungen oder von Differenzen der Thermometer herühren zu können; denn nach den Angaben von Riese schmilzt das von ihm dargestellte Nitrodibrombenzol bei 58° , also sehr nahe bei derselben Temperatur, die wir beobachtet hatten. Wir haben daher einige vergleichende Versuche angestellt und namentlich die Nitroderivate beider Isomeren mit einander verglichen.

Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das von uns erhaltene Dibrombenzol nicht ein; beim Kochen wird es jedoch gelöst und die Lösung scheidet beim Erkalten prächtige zolllange Nadeln ab, die sich auf Wasserzusatz noch vermehren. Das Nitroproduct wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe bildete schwach gelb gefärbte schöne Nadeln oder unregelmässige Prismen, die bei dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unveränderlich bei 60 bis 61°C . schmolzen. Die Analyse ergab:

I. $0,1507$ Grm. Substanz gaben $0,1644$ AgBr und $0,0215$ Ag.

II. $0,2922$ Grm. Substanz gaben $0,3799$ AgBr und $0,0049$ Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Br	56,94	56,87	56,54

Zum Vergleiche stellten wir nun auch die Riese'sche Verbindung dar : 25 Grm. reines Benzol wurden mit 150 Grm. Brom in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler circa 6 Stunden lang gekocht, nach Verlauf dieser Zeit war die Masse beim Erkalten größtentheils erstarrt. Das Product wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Natronlauge erwärmt und mit der Bunsen'schen Pumpe filtrirt. Auf dem Filter blieb eine große Menge festes Dibrombenzol und mit der Natronlauge ging ein schweres Oel durch das Filter, welches öfters mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Das Verhalten dieses Oels stimmte vollkommen mit dem von Riese beobachteten überein. Bei der Destillation desselben war kein constanter Siedepunkt zu beobachten und es entwickelten sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure, welche von Bromadditionsproducten des Benzols herrühren mußten. Um diese zu zerstören, wurde das Oel mit concentrirter alkoholischer Kalilauge in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler einige Zeit gekocht, hierauf abermals mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und rectificirt.

Bei der Destillation ging dasselbe nunmehr ohne Zersetzung und ohne die geringste Bromwasserstoffentwicklung über und konnte durch Fractioniren leicht in seine Bestandtheile zerlegt werden.

Zuerst destillirte Monobrombenzol in reichlicher Menge über. In kurzer Zeit stieg das Thermometer über 200° und das nun zwischen 200 und 230° übergehende Product wurde für sich aufgefangen. Durch wiederholtes Fractioniren konnte daraus ein von 210 bis 216° siedendes Product abgeschieden werden, welches das Riese'sche Dibrombenzol in schon nahezu reinem Zustand darstellt, demselben ist indessen noch etwas gelöstes festes Dibrombenzol beigemengt. Als dasselbe in eine Kältemischung gebracht wurde, erstarrte es sofort vollständig, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst über-

lassen schmolz es wieder sofort bis auf geringe Mengen von festem Dibrombenzol. Dieses wurde durch Filtriren durch Asbest mittelst der Bunsen'schen Pumpe entfernt. Abermals in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht schmolz dasselbe größtentheils wieder bei gewöhnlicher Temperatur und wurde wiederum mittelst des Asbestfilters von der festbleibenden kleinen Menge des krystallisirten Dibrombenzols getrennt. Durch öftere Wiederholung dieser Trennungsmethode wurde das flüssige Product so rein als möglich und namentlich möglichst frei von dem festen Dibrombenzol erhalten.

Wir haben nun die so erhaltene flüssige Verbindung mit dem von uns durch Eliminirung der NH_2 -Gruppe aus dem Dibromanilin erhaltenen Dibrombenzol direct verglichen. Während das Riese'sche leicht in einer Kältemischung erstarrte und bei gewöhnlicher Temperatur wieder rasch und vollständig schmolz, war unsere Verbindung, wie schon oben erwähnt, unter keinen Umständen zum Erstarren zu bringen.

Genau nach den Angaben Riese's löste sich dieses in rauchender Salpetersäure sofort leicht und unter bedeutender Erwärmung, während unsere Verbindung erst von einer größeren Menge rauchender Salpetersäure beim Kochen angegriffen wurde.

Auf Zusatz von Wasser fiel aus der salpetersauren Lösung des Riese'schen Dibrombenzols ein Oel, das langsam erstarrte, dem jedoch ein nicht erstarrendes Oel beigemengt blieb. Von diesem wurde es durch Filtriren, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt. Unser Nitroproduct erstarrte jedoch sofort vollkommen.

In Bezug auf den Schmelzpunkt des Riese'schen Nitrodibrombenzols fanden wir die Angaben dieses Chemikers genau bestätigt. Dasselbe schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 58°C. , während unsere

Verbindung, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, eben so constant den Schmelzpunkt 60 bis 61° C. zeigte.

Trotz des geringen Unterschieds von 2 bis 3° C. sind daher nach diesem mit größter Sorgfalt angestellten Vergleiche die Schmelzpunkte der beiden Nitroproducte neben den übrigen Verschiedenheiten als entscheidender Beweis für die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole anzuführen.

In der folgenden Tabelle stellen wir die Eigenschaften der drei Dibrombenzole zusammen :

Dibrombenzol	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Verhalten gegen Salpetersäure	Mononitroderivat
von Couper (1,4)	+ 89° C.	219° C.	löst sich beim Erwärmen	Blättchen oder platte Nadeln, die bei 84° schmelzen
von Riese	— 1° C.	circa 213 bis 215° corrigirt	löst sich ohne Wärmezufuhr unter spontaner Erwärmung	Feine Nadeln, die bei 58° schmelzen
von V. Meyer und Stüber	noch bei — 28° C. flüssig	circa 215° uncorrigirt	löst sich beim Erwärmen	Nadeln, die bei 60 bis 61° C. schmelzen

Isomere Dibromaniline.

Im ersten Abschnitt haben wir abgeleitet, daß die Angabe, das von Riche und Bérard durch Nitriren von festem Dibrombenzol dargestellte Dibromanilin sei identisch mit dem durch Bromiren von Acetanilid erhaltenen, wahrscheinlich falsch sei. Obwohl wir nun diese Ansicht bereits durch Ueberführung des Dibromanilins in ein von dem festen durchaus verschiedenes Dibrombenzol bestätigt hatten, so haben wir dennoch,

um jene Behauptung zu rechtfertigen, das Dibromanilin von Riche und Bérard (über dessen Eigenschaften dieselben nichts Näheres angeben, als dafs sie im Allgemeinen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen) dargestellt und durch Vergleichung desselben mit dem aus Acetanilid erhaltenen die vorhergesagte Verschiedenheit beider direct bewiesen.

Reines krystallisirtes Dibrombenzol wurde durch Eintragen in heifse rauchende Salpetersäure nitriert, das Nitroproduct mit Wasser gefällt, auf dem Filter ausgewaschen und mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Wir haben uns dieses Reductionsmittels anstatt des von Riche und Bérard angewandten Schwefelammoniums bedient, da, wie wir fanden, bei Anwendung von Schwefelammonium die Reinigung der Substanz durch Beimischung schwefelhaltiger organischer Verbindungen erschwert wird.

Die erhaltene Base wurde aus dem Salz durch Kalk freigemacht und mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt. Zu weiterer Reinigung wurde sie, entweder sogleich, oder nachdem sie durch Umkrystallisiren des Nitrats aus Wasser gereinigt war, in Alkohol gelöst und wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Die freie Base, auf diese Art gereinigt, bildet zarte, seideglänzende, zu Warzen vereinigte Prismen.

Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist so gering, dafs bei ihrer Darstellung aus Nitrodibrombenzol mit Zinn- und Salzsäure sich zuweilen ein beträchtlicher Theil der Base im freien Zustande aus der stark salzsauren Lösung als krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet.

Das salpetersaure Salz, durch sehr lang anhaltendes Digeriren der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in prächtigen perlmutterglänzenden Blättchen.

Dasselbe ist so zersetzbar, daß man nicht im Stande ist, die einmal ausgeschiedenen Krystalle wieder völlig in Wasser zu lösen, vielmehr zerfällt hierbei stets, selbst bei Anwendung von nur schwach erwärmtem Wasser, ein Theil desselben in die freie Base und Salpetersäure. Die Base selbst löst sich nicht in Wasser, ausnehmend leicht dagegen in Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 51 bis 52° C. und zwar blieb derselbe bei oftmals wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und bei Präparaten verschiedener Darstellungen constant. (Der Schmelzpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt bekanntlich bei 79,5° C.)

Die Base aus Dibrombenzol scheidet sich aus heißer alkoholischer Lösung meist als Oel ab, welches grofse Neigung zur Ueberschmelzung besitzt und zuweilen noch nach mehreren Stunden flüssig blieb; ist es aber einmal erstarrt und aus kaltem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels umkrystallisirt, so zeigt es dann immer wieder den Schmelzpunkt 51 bis 52° C. Das gewöhnliche Dibromanilin (aus Acetanilid) scheidet sich dagegen, selbst noch ziemlich unrein, aus der heißen alkoholischen Lösung sogleich in Krystallen ab. Der Geruch des neuen Dibromanilins ist widerwärtig, ähnlich dem des Naphtylamins.

Von der Reinheit des Präparats haben wir uns sowohl durch den constanten Schmelzpunkt, als auch die folgende Brombestimmung überzeugt.

0,1466 Grm. Substanz gaben nach Carius Methode oxydirt 0,2060 AgBr und 0,076 Ag.

	Berechnet		Gefunden
C ₆	72	28,69	—
H ₅	5	1,99	—
N	14	5,58	—
Br ₂	160	63,74	63,57
	251	100,00.	

Ueber α -Nitr-anilin.

Da uns die Untersuchung des Dibromanilins zu der Entdeckung eines neuen Dibrombenzols geführt hatte, so hofften wir in analoger Weise aus Dinitranilin ein isomeres Dinitrobenzol erhalten zu können, dessen Darstellung bisher stets vergeblich versucht worden ist. Durch Eliminirung der NH_2 -Gruppe aus dem gewöhnlichen Dinitranilin war ein Erfolg in dieser Richtung nicht mehr zu erwarten, da Rudnew *) gezeigt hat, dass dasselbe bei der Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol das gewöhnliche Dinitrobenzol liefert.

Ein günstigeres Resultat war indessen zu erwarten, wenn es gelang, das dem gewöhnlichen β -Nitr-anilin isomere α -Nitr-anilin (aus Dinitrobenzol) weiter zu nitriren und aus dem so zu erhaltenden Dinitranilin die NH_2 -Gruppe mittelst Salpetrig-äther zu eliminiren.

Aus diesem Grunde haben wir viele Versuche zur Einführung einer zweiten Nitrogruppe in das α -Nitr-anilin angestellt. Im Folgenden erlauben wir uns kurz über dieselben zu berichten :

Das angewandte α -Nitr-anilin wurde nach dem Verfahren von Kekulé dargestellt, indem man in die erwärmte und mit Stanniolstreifen versetzte alkoholische Lösung des Dinitrobenzols einen starken Strom Salzsäuregas einleitete. Nach erfolgter Lösung des Zinns wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, vom Schwefelzinn abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt und das α -Nitr-anilin durch Ammoniak gefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Base in schönen goldgelben Nadeln erhalten.

Das Nitr-anilin löst sich leicht in rauchender Salpetersäure, und Schnee fällt aus der Lösung einen krystallinischen Nie-

*) Zeitschr. f. Chemie 1871, 202.

derschlag, der aber nur aus dem Nitrat der Base besteht. Erwärmen bewirkt kein günstigeres Resultat.

Auch aus einer Lösung der Base in einem Gemisch von 5 Theilen concentrirter Salpetersäure und 4 Theilen englischer Schwefelsäure fällte Schnee nur das Salz, aus dessen Lösung in reinem Wasser Ammoniak das α -Nitranilin unverändert fällte.

Wir erwärmten nun gelinde und jetzt trat allerdings eine Reaction ein, aber nach Beendigung derselben schied sich durch Füllen mit Eis aus der erkalteten, nunmehr gelbroth gefärbten Flüssigkeit ein orangefarbenes zähes Harz ab. Versuche, aus diesem Harz durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol oder Aether irgend ein krystallinisches Product zu gewinnen, blieben ohne jeden Erfolg.

Auf günstigere Resultate hoffend, haben wir versucht, eine Acetylgruppe in das α -Nitranilin einzuführen und erst darauf folgend die weitere Nitrirung (mit dem so erhaltenen Nitracetanilid) vorzunehmen, da so die Harzbildung möglicherweise zu vermeiden war. Zu diesem Zweck wurden in einer Reibschale 12 Grm. α -Nitranilin mit 8 Grm. Acetylchlorid zusammengerieben; es tritt augenblicklich eine heftige Reaction ein und es resultirt eine gelbliche, fest zusammenhängende Masse. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus größeren Mengen siedenden Wassers gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene α -Nitroacetanilid krystallisirt in schönen, goldgelben, glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt desselben wurde constant (bei wiederholtem Umkrystallisiren) bei 141 bis 143° C. gefunden. (Der Schmelzpunkt des isomeren β -Nitroacetanilids liegt nach Rudnew's *) Beobachtung bei 207° C.)

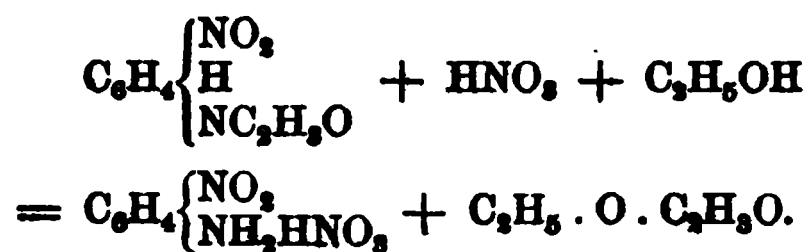
0,1902 Grm. Substanz gaben 0,3726 CO₂ und 0,0830 H₂O.

*) Zeitschr. f. Chemie 1871, 202.

	Berechnet	Gefunden
C	53,33	53,41
H	4,44	4,83.

Es ist uns leider trotz vieler Versuche nicht gelungen, aus diesem Körper ein Nitroproduct zu erhalten. Beim Eintragen der Verbindung in reine oder mit concentrirter Schwefelsäure gemischte Salpetersäure fand keine Einwirkung statt, während bei (selbst äusserst vorsichtigem) Erwärmen wie vorher nur das orangefarbene Harz erhalten wurde.

Wir versuchten darauf, um kein Mittel unerprobt zu lassen, die Verbindung nach der von Bolley entdeckten Methode in alkoholischer Lösung zu nitriren. 1 Grm. α -Nitroacetanilid wurde in Alkohol gelöst und mit 1 Grm. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht 6 bis 8 Stunden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler gekocht; allein auch so wurde das gewünschte Ziel nicht erreicht, es bildete sich nämlich stets salpetersaures Nitranilin, während die Acetylgruppe eliminirt wurde. Hierbei trat der Geruch nach Essigäther auf, so dass wir glauben, die Reaction durch folgende Gleichung ausdrücken zu dürfen :

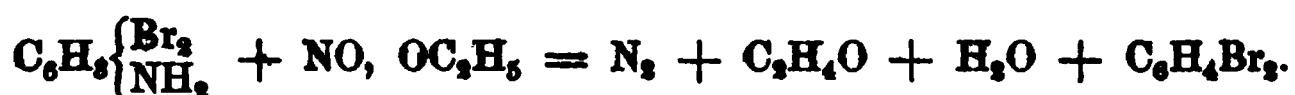


Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α -Nitranilin mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht wurde ebenfalls nur salpetersaures Nitranilin erhalten.

Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf einige Amide.

Durch Eintragen der aromatischen Amine in mit salpetriger Säure behandelten Alkohol, also eine alkoholische Lösung von Salpetrigsäureäther, wird bekanntlich die NH_2 -Gruppe direct

durch Wasserstoff ersetzt; dieser Vorgang entspricht beispielsweise beim Dibromanilin *) der folgenden Gleichung :



Die Leichtigkeit und Präcision, mit welcher diese Reaction sich vollzieht, liefs uns hoffen, auf dieselbe einen einfachen Uebergang von den Säuren zu den Aldehyden basiren zu können, indem man die Säuren zunächst in Amide überführt und die Amidgruppe der letzteren durch Wasserstoff ersetzt. Offenbar war, eine analoge Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf die NH_2 -Gruppe der Säureamide vorausgesetzt, bei der Einwirkung desselben auf Benzamid die Bildung von Bittermandelöl nach folgender Gleichung zu erwarten :



Diese Voraussetzung ist indessen durch den Versuch nicht bestätigt worden, die Reaction nimmt vielmehr einen ganz anderen, nicht uninteressanten Verlauf; es tritt nämlich in diesem Falle eine Oxydation der Oxäthylgruppe zu Aldehyd nicht ein, sondern dieselbe tritt unverändert als OC_2H_5 an Stelle des NH_2 in das Molecul des Benzamids ein.

a. Benzamid.

Reines Benzamid wurde in absoluten Alkohol, welcher mit getrockneter salpetriger Säure nahezu gesättigt war, eingetragen; es trat eine geringe Gasentwicklung ein, durch welche sich die Reaction, die bei gewöhnlicher Temperatur äusserst träge beginnt, bemerkbar machte. Auch durch Kochen in offenen Gefässen war keine energische Einwirkung zu erzielen.

*) Diese Reaction findet in glatter Weise nur bei den substituirten Anilinen statt. Bei Anwendung von reinem Anilin bildet sich selbst bei äusserst vorsichtigem Arbeiten in sehr verdünnter alkoholischer Lösung unter stürmischer Reaction ein dunkles Harz neben nur sehr geringen Mengen von Benzol.

Beim Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren auf circa 120° C. war dagegen nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden die Reaction vollendet. Beim Oeffnen des Röhrtes entwichen Ströme von Stickstoff und in den Röhren hatte sich eine hellbraune klare Lösung gebildet. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, es schied sich in reichlicher Menge ein Oel von dem angenehmen Geruch des Benzoësäureäthers ab, welches nun gewaschen, getrocknet und destillirt wurde. Dieses Oel ging bei 209 bis 210° C. (uncorr.) nahezu vollständig über und bildete nun eine farblose klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Benzoësäureäthers zeigte.

Zur völligen Feststellung der Identität wurde derselbe durch Eintragen in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nitriert und so der bekannte Nitrobenzoëäther erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir ihn in den bekannten, stark glänzenden durchsichtigen Blättern, die den charakteristischen Erdbeergeruch des Nitrobenzoëäthers besaßen und bei $40,5^{\circ}$ C. schmolzen.

Dieser Schmelzpunkt differirt etwas von den Angaben der Lehrbücher, welche 42° C. als Schmelzpunkt angeben. Obwohl bei den wohlcharakterisirten Eigenschaften dieses schönen Körpers ein Zweifel an der Identität nicht möglich war, so haben wir doch, um die Abweichung im Schmelzpunkte zu erklären, zum Vergleich eine Probe von reinem Benzoëäther nitriert und den erhaltenen Nitrobenzoëäther durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Derselbe zeigte an demselben Thermometer constant ebenfalls den Schmelzpunkt $40,5^{\circ}$ C.

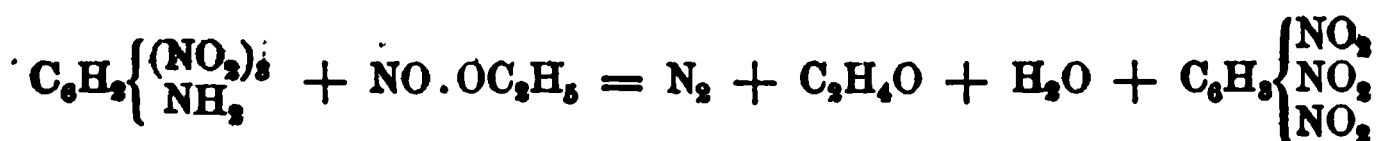
Es entsteht somit bei Einwirkung von Salpetrigsäureäther auf Benzamid neben Stickstoff Benzoësäureäther. Die stattgehabte Reaction entspricht somit folgender Gleichung :



Während also die NH_2 -Gruppe im Anilin und im Benzamid durch Salpetrigsäurehydrat in ganz gleicher Weise verändert, nämlich durch OH ersetzt wird, zeigt sie ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Salpetrigsäureäther, je nachdem sie an C_6H_5 oder an $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ gebunden ist.

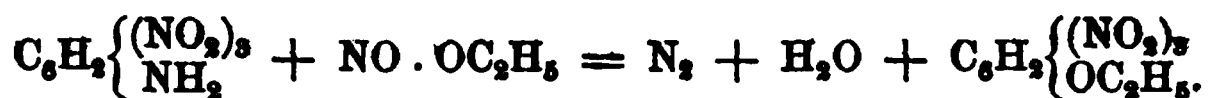
b. Pikramid.

Nach dem Resultate, das die Einwirkung des Salpetrigsäureäthers auf Benzamid ergeben hatte, schien es interessant, den entsprechenden Versuch beim Pikramid anzustellen, da diese Substanz einerseits ein dreifach-nitriertes Anilin $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (\text{NO}_2)_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right.$ ist, während es andererseits die Eigenschaft eines Säureamids, des Amids der Pikrinsäure zeigt *). Es war daher bei der Behandlung mit Salpetrigsäureäther entweder die Bildung des bisher noch unbekannten Trinitrobenzols, oder des Aethyläthers der Pikrinsäure zu erwarten, je nachdem die Reaction nach dem Einen oder Andern der nachfolgenden Schemata verlief :



*) Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit, daß wir noch anderweitige organische NH_2 -Verbindungen in Bezug auf ihr Verhalten gegen Salpetrigsäureäther zu untersuchen begonnen haben. Aldehydammoniak ist einer Ersetzung des NH_2 durch OC_2H_5 nicht fähig, es wird vielmehr beim Erhitzen mit Salpetrigäther im zugeschmolzenen Rohr (wie beim Erhitzen mit Alkohol nach Ador und Baeyer) in Basen der Pikolinreihe umgewandelt. Glycocoll, mit Salpetrigäther im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, erzeugt eine in Wasser und Alkohol unlösliche krystallisirte Base, die aus ihrer Lösung in HCl durch NH_3 in weißen Flocken gefällt wird. Succinamid und Oxamid liefern (ersteres bei 160° , letzteres erst in höherer Temperatur) in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen, welche vielleicht nichts anderes als Succinaminsäure- und Oxaminsäureäther sind.

oder



Auffallenderweise trat indessen keine der beiden erwarteten Reactionen ein, vielmehr zeigte das Pikramid eine ganz unerwartete Indifferenz gegen Salpetrigsäureäther, wie sie bisher bei keiner anderen organischen NH_2 -Verbindung beobachtet ist. Beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 100, 120, 150, 160° C. blieb das Pikramid völlig unverändert. Es löste sich zwar in dem (nur in geringer Menge vorhandenen) Alkohol bei der hohen Temperatur reichlich, während es sich bekanntlich im offenen Gefäße in siedendem Alkohol nur sehr wenig löst, und schied sich beim Erkalten der Röhre in prachtvollen goldgelben Krystallen ab; diese zeigten indessen alle Eigenschaften des Pikramids, sie schmolzen bei 183° C., sublimirten in Form eines gelben Dampfes und lösten sich in kochender Natronlauge leicht unter reichlicher Ammoniakentwicklung. Bei stärkerem Erhitzen mit Salpetrigäther (auf 200°) wurde das Pikramid vollständig in eine schwarze theerartige Masse umgewandelt.

Stuttgart, I. chemisches Laboratorium des Polytechnikums.



Untersuchung über die Additionsfähigkeit des Azobenzids;

von *A. Werigo*.

(Eingelaufen den 20. September 1872.)

Eine der hervorragendsten Eigenschaften des Azobenzids ist seine Fähigkeit, directe Additionsproducte zu bilden; ich habe daher die Untersuchung dieses Körpers mit dem Studium dieser Eigenschaft begonnen, und zwar damit, daß ich zunächst meine Aufmerksamkeit auf den Körper richtete, welchen ich durch Einwirkung von Brom auf Azobenzid erhalten habe *), und welchen ich als Additionsproduct von zwei Atomen Brom zum Azobenzid betrachtete. Die frühere Darstellungsmethode habe ich nur wenig abgeändert, wovon ich später sprechen werde. Ich fand, daß das Bromproduct sich leicht in kochendem Benzin löst und bei Abkühlung der Lösung in Gestalt von großen gelben Nadeln sich abscheidet. Es löst sich auch leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das reine Bromproduct schmilzt bei 205° , sublimirt dann ohne Zersetzung und besitzt überhaupt alle früher beschriebenen Eigenschaften.

Die Analyse gab mir damals folgendes Resultat :

Kohlenstoff	42,16
Wasserstoff	2,71
Brom	46,55.

Diese Resultate stimmen gut mit der Formel des Additionsproductes, welche 42,10 pC. Kohlenstoff, 2,92 pC. Wasserstoff und 46,78 pC. Brom fordert, weichen aber auch sehr wenig von der Formel des Substitutionsproductes ab, welches 42,35 pC. Kohlenstoff, 2,34 pC. Wasserstoff und 47,06 pC. Brom fordert.

Die Analyse kann überhaupt nicht zwischen den zwei Formeln entscheiden, welche sich nur um zwei Atome Wasser-

*) Diese Annalen **185**, 176.

stoff unterscheiden, da in der Zusammensetzung Brom und Stickstoff sich befinden. Der Unterschied von zwei Atomen Wasserstoff in der Zusammensetzung kann aber einer grossen Verschiedenheit der Reactionen, zu welchen die Körper fähig sind, entsprechen.

Die Frage, ob das obengenannte Bromproduct ein Additions- oder Substitutionsproduct des Azobenzids ist, lässt sich daher am Besten auf die Weise entscheiden, dass man zunächst die charakteristischen Merkmale beider Gruppen feststellt und dann Analogieen zwischen diesen Merkmalen und den Eigenschaften des Bromproductes aufsucht.

Der Hauptunterschied zwischen beiden Gruppen besteht in der ausserordentlichen Beständigkeit des Azobenzids und in einer verhältnissmässig leichten Veränderlichkeit seiner Additionsproducte. Man kennt zwei Additionsproducte des Azobenzids, eines davon in zwei isomeren Modificationen.

Azoxybenzid soll als Additionsproduct des Sauerstoffs zum Azobenzid betrachtet werden, und obgleich es noch nicht gelungen ist, vom Azobenzid zum Azoxybenzid durch directe Sauerstoffaddition überzugehen, so kann doch zur Bestätigung dieser Ansicht die Umwandlung von Trinitroazobenzid in Trinitroazoxybenzid *) dienen. Die umgekehrte Umwandlung von Azoxybenzid durch Verlust von Sauerstoff in Azobenzid geschieht, wie ich gefunden habe, leicht bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor. Azoxybenzid besitzt gleich dem Azobenzid weder den Charakter einer Säure noch einer Basis; es ist weniger beständig als Azobenzid und zersetzt sich schon beim Erhitzen, indem unter anderen Producten Anilin und Azobenzid auftreten.

*) Siehe Petrieff, Zeitschrift für Chemie 1870, 264.

Hydrazobenzid besitzt auch keine sauren oder basischen Eigenschaften und zersetzt sich bei der Destillation in Anilin und Azobenzid.

Was die Beständigkeit anbetrifft, so zeigt das oben erwähnte Bromproduct eine grosse Analogie mit Azobenzid. Es destillirt ohne Zersetzung, seine zwei Atome Brom sind in so engem Zusammenhange mit der übrigen Gruppe, dass sie sich weder durch Silbersalze noch durch Kalihydrat (beim Erhitzen in zugeschmolzenem Rohre mit starker wässriger Lösung von Kalihydrat) abtrennen lassen. Diese Analogie gab mir Veranlassung, directe Additionsproducte bei diesem Bromproduct zu erwarten und falls diese Additionsproducte Aehnlichkeit mit entsprechenden Producten des Azobenzids zeigen sollten, so könnte dies die Frage über die Natur des Bromproductes zu Gunsten einer Substitution entscheiden. Herr Petrieff hat in meinem Laboratorium gefunden, dass die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Azobenzid und Azotoluid nicht nur in einer Substitution des Wasserstoffs durch den Rest der Salpetersäure, sondern auch in einer directen Addition eines Atomes Sauerstoff besteht. Falls das erwähnte Bromproduct zu der Azo-Gruppe gehören, d. h. falls es ein Substitut der Azo-Gruppe sein sollte, so stände zu erwarten, dass es durch Salpetersäure nicht nur nitriert, sondern auch oxydirt, dass es sich also als Dibromazobenzid verhalten und ausser Nitroproducten auch ein Trinitrodibromazoxybenzid, d. h. einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2O$ geben werde.

Herr Sendzük, der auf meine Veranlassung die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Bromproduct studirt hat, fand, dass ausser den von mir früher beschriebenen Mono-, Di- und Trinitroproducten noch eine sehr schwer in Alkohol lösliche krystallinische Substanz sich bildet, auf welche die Salpetersäure keine weitere Einwirkung hervorzubringen scheint.

Die übrigen Nitroproducte verwandeln sich bei längerer Einwirkung von Salpetersäure in diese krystallinische Substanz. Sie schmilzt bei 174° C., bleibt nach dem Erstarren als harzige Masse, welche sich bei weiterem Erhitzen zersetzt.

Die Verbrennung gab Resultate, welche zu der Formel $C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2O$ führt.

0,4157 Grm. Substanz gaben 0,4453 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	29,32	29,21
H_5	1,02	1,38.

Das Bromproduct verhält sich also bei dieser Reaction wie ein Bromsubstitut.

Ich wendete mich dann zu der Reaction, durch welche der Uebergang von Azo- und Azoxy-Gruppen in die Hydrazogruppe stattfindet.

Ich habe nämlich durch heisse alkoholische Lösung des Bromproductes, welche einen Ueberschufs von ungelöster Substanz enthielt, einen Strom von trockenem Ammoniak und Schwefelwasserstoff streichen lassen. Dabei löst sich das Bromproduct allmählig und die Flüssigkeit wird bald farblos. Bei einem Zusatz von Wasser scheiden sich dann weisse feine seideglänzende Nadeln ab, leicht löslich in Aether und Alkohol, an der Luft unveränderlich. Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und die Brombestimmung nach Carius gaben folgende Resultate :

0,2188 Grm. Substanz gaben 0,3361 Kohlensäure und 0,0695 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	42,40	41,90
H_{10}	2,93	3,52
Br_2	46,78	46,89
N_2	8,19	—

Die Analyse und die Eigenschaften führen zu der Ueberzeugung, dafs der Körper Hydrobromazobenzid ist.

Gleich dem Hydrazobenzid zersetzt sich das Hydrobromazobenzid in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure. Es scheiden sich dabei gelbe Krystalle ab, die bei 205° schmelzen und alle Eigenschaften des ursprünglichen Bromproductes besitzen, so daß die Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird :



Hydrobromazobenzid zeigt beim Erhitzen ein dem Hydrazobenzid ganz analoges Verhalten.

Bei 130° C. wird Hydrobromazobenzid roth, schmilzt und verwandelt sich dabei in eine rothe Flüssigkeit. Beim Erhitzen bis 160° C. fängt sie an sich zu zersetzen. Läßt man die bis 150° C. erhitzte Substanz erkalten, so erstarrt die rothe Flüssigkeit zu einer Masse, aus welcher Salzsäure das Monobromanilin auszieht und gelbe Krystalle des ursprünglichen Bromproductes hinterläßt.

Die Zersetzung kann also genau wie für Hydrazobenzid durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :



Es ist mir nicht gelungen, das Hydrobromazobenzid in eine dem Benzidin analoge Verbindung überzuführen. Bei weiteren Untersuchungen fand ich, daß Hydrobromazobenzid seine Krystallform und seine äusseren Eigenschaften merklich ändern kann.

Läßt man Ammoniak und Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung des Hydrobromazobenzids streichen, so bemerkt man, daß die Flüssigkeit gelb wird. Beim Stehen scheiden sich aus der Flüssigkeit Anfangs weisse durchsichtige prismatische Krystalle von beträchtlicher Gröfse, dann zeigen sich dicke kurze gelbe Krystalle. Die prismatischen Krystalle bleiben einige Zeit durchsichtig, dann zeigen sich kleine matte Flecken, die sich allmählig vergrößern und bald wird der ganze Krystall matt und undurchsichtig. Diese Ver-

änderung bezieht sich nur auf die Krystallform; folgende Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd von matt gewordenen Krystallen zeigt, daß sie die Zusammensetzung von Hydrobromazobenzid haben.

0,2497 Grm. Substanz gaben 0,3886 Kohlensäure und 0,088 Wasser.

	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden
C	42,10	42,30
H	2,93	3,51.

Die gelben dicken Krystalle lösen sich in Alkohol viel langsamer. Sie schmelzen bei 130° und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Die Verbrennung gab folgende Resultate:

I. 0,3295 Grm. Substanz gaben 0,515 Kohlensäure und 0,1035 Wasser.

II. 0,331 Grm. Substanz gaben 0,5135 Kohlensäure und 0,1032 Wasser.

	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden	
C	42,10	42,44	42,30
H	2,93	3,49	3,46.

Dieselben Veränderungen erleidet das mittelst Wasser niedergeschlagene Hydrodibromazobenzid auch bei langsamer Verdampfung seiner alkoholischen Lösung. Die heiße concentrirte Lösung der Substanz scheidet beim Erkalten durchsichtige Prismen ab, bald aber wird die Lösung gelblich und dann setzen sich dicke gelbe Krystalle ab. Ich habe außerdem bemerkt, daß die prismatischen Krystalle, in Berührung mit Alkohol stehen gelassen, sich allmählig in dicke gelbe Krystalle umwandeln.

Das vergleichende Studium der beiden letzten Körper hat gezeigt, daß sie dieselben charakteristischen Eigenschaften wie das durch Wasser abgeschiedene Hydrodibromazobenzid besitzen. Alle drei Formen in einem Paraffinbad erhitzt schmelzen gleichzeitig bei 130° C., indem sie sich dabei in rothe Flüssigkeiten verwandeln, welche aus einer Lösung von Dibromazobenzid in Monobromanilin bestehen. Beim Einleiten

von salpetriger Säure in alkoholische Lösungen der weissen prismatischen und kurzen gelben Krystalle bemerkt man dieselben Erscheinungen, wie mit der alkoholischen Lösung der durch Wasser abgeschiedenen Krystalle. In beiden Fällen scheiden sich schwer in Alkohol lösliche Krystalle von Dibromazobenzid ab.

Ich muß noch eine Form erwähnen, die ich zweimal in ziemlicher Menge erhalten habe und die es mir später nicht gelingen wollte, in genügender Menge zu bekommen.

Aus der Flüssigkeit, die man nach der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf die alkoholische Lösung von Dibromazobenzid erhält, schieden sich nämlich beim langsamen Verdunsten gelbe Blättchen und Schwefel ab. Aus dem trockenen Rückstand der Verdampfung zieht Aether gelbe leichtlösliche Blättchen aus, während Schwefel und gelbe Krystalle der unveränderten ursprünglichen Substanz zurückbleiben. Die gelben Blättchen einige Mal aus Aether umkrystallisirt, gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate :

0,5037 Grm. Substanz gaben 0,7825 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

	$C_{12}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden
C	42,10	42,36
H	2,93	3,15.

Dieser Körper hat also die Zusammensetzung des Hydrodibromazobenzids und zeigt beim Schmelzen dieselben Eigenschaften, wie die übrigen obengenannten Formen. Er schmilzt bei 130° zu einer rothen Flüssigkeit. Erhitzt man den Körper auf einem Uhrglase, so zeigen sich in der rothen Flüssigkeit nach einiger Zeit gelbe Krystalle.

Es ist mir gelungen, alle drei Formen zusammen aus dem durch Wasser abgeschiedenen Hydrodibromazobenzid zu erhalten. Läßt man nämlich eine concentrirte heisse alkoholische Lösung der seideglänzenden feinen Nadeln von Hydrodibromazobenzid in einem verschlossenen Probirröhrchen stehen, so

scheiden sich zunächst durchsichtige prismatische Krystalle ab, welche an der Luft nach einiger Zeit undurchsichtig werden, danach gelbliche Blättchen und endlich gelbe kurze Krystalle. Am besten sieht man diese aufeinanderfolgenden Ausscheidungen bei allmäliger Verdampfung eines Tropfens der Lösung unter dem Mikroskop.

An der Peripherie eines solchen Tropfens, wo die Krystallisation zuerst beginnt, erscheinen durchsichtige prismatische Krystalle und man bemerkt keine anderen Krystalle.

In einiger Entfernung von der Peripherie bilden sich dann lange gelbe Blättchen und es erscheint hier auch eine dritte krystallinische Form, die zuerst die Umrisse eines Parallelogramms zeigt, dann aber bald als ein Krystall mit prismatischen Flächen und vielen Combinationen erscheint. Einige Flächen scheinen ganz farblos, andere lassen ein goldgelbes Licht durch; beim Drehen wechseln diese Farbenverhältnisse.

Diese beiden letzteren krystallinischen Formen füllen den ganzen inneren Raum des Tropfens aus, es finden sich dort keine durchsichtigen farblosen prismatischen Krystalle.

Aus allem diesem schliesse ich, daß Hydrodibromazobenzid trimorph ist.

Um das Bromproduct weiter zu charakterisiren, habe ich noch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure studirt.

Vor einigen Jahren habe ich bemerkt, daß das Bromproduct sich leicht in rauchender Schwefelsäure löst. Die gesättigte Lösung scheidet beim Stehen prismatische, kirschrothe Krystalle ab, die eine ansehnliche Gröfse erreichen und an der Luft gelb werden und zerfallen.

Bei Wiederholung dieser Versuche fand ich, daß der Wasserzusatz zu einer Lösung des Bromproductes in rauchender Schwefelsäure eine Ausscheidung von gelben Flocken bewirkt, die in Wasser sogar beim Kochen sich nicht lösen. Erwärmt man aber die Lösung, bis sich die Anhydriddämpfe

zeigen und wiederholt man diese Operation einige Mal, so löst sich der auf Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag in der kochenden Flüssigkeit vollständig. Gießt man die Lösung allmählig in kochendes Wasser, so entsteht zuerst kein Niederschlag, beim Erkalten aber füllt sich die Flüssigkeit mit einer Menge gelber Krystalle. Diese Ausscheidung erfolgt aber nur bei einem gewissen Verhältnisse zwischen der schwefelsauren Lösung und Wasser, die Krystalle lösen sich nämlich sowohl in einem Ueberschuß der Lösung, als auch im Ueberschuß des Wassers.

Diese Eigenschaften, sowie auch die Entstehungsweise deuten auf die Analogie des gebildeten Körpers mit der Azobenzolschwefelsäure von Griefs *). Zu demselben Schlufs führt folgende Analyse :

0,4675 Grm. Substanz bei Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben 0,5165 Kohlensäure und 0,1546 Wasser.

0,5355 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0615 Wasser.

$C_{12}H_8Br_2N_2SO_8, 3 H_2O$		Gefunden
C	30,3	30,1
H	2,9	3,65
H ₂ O	11,39	11,48.

Die auf diese Weise dargestellte Substanz ist eine einbasische Säure, die man als das Dibromsubstitut der Griefschen Sulfoazobenzolsäure betrachten kann. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, die Lösungen reagiren sauer. Die concentrirte heisse wässerige Lösung gesteht beim raschen Erkalten zu einer gelatinösen Masse, in welcher sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle bilden; beim Stehen wird sie vollständig krystallinisch.

Unter dem Mikroskop kann man drei Arten von Krystallen unterscheiden : sehr schwach gefärbte Nadeln, breite gelbe Platten und röthliche, an beiden Enden zugespitzte Formen, die

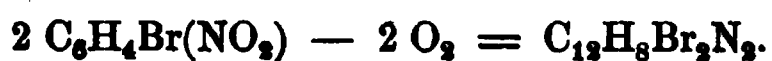
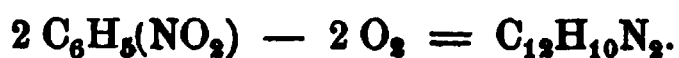
*) Diese Annalen 131, 89.

später erscheinen, als die übrigen und bei langsamem Verdunsten der Lösung einige Linien grofs werden.

Da die Analyse keinen Unterschied in der Zusammensetzung der Krystalle von verschiedener Bereitung zeigt, so glaube ich, dafs die Sulfoazobenzolsäure wie das Hydrodibromazobenzid trimorph ist. Ich habe das Kalium- und Silbersalz dargestellt. Das erste ist der freien Säure im Aussehen ähnlich, ist aber schwieriger löslich in Wasser und noch schwieriger in Weingeist, aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet es sich in orangegelben Nadeln aus. Das Silbersalz ist ein gelbes amorphes Pulver, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Bei dieser Reaction also verhält sich das Bromproduct ähnlich dem Azobenzid und zwar so; wie man von einem Substitutionsproducte des Azobenzids erwarten sollte.

Wenn dieses Bromproduct wirklich Dibromazobenzid ist, so sollte es auch bei denselben Reactionen entstehen, wie Azobenzid, falls man Nitrobenzol durch Monobromnitrobenzol ersetzt :



Azobenzid entsteht aus Nitrobenzol bei Einwirkung von Natriumamalgam oder von geschmolzenem Aetzkali auf dessen alkoholische Lösung.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Monobromnitrobenzol bildet sich kein Dibromazobenzol, die Reaction geht vielmehr so vor sich, wie es Swierschewsky beim Monochlornitrobenzol beobachtet hat.

Nach Zusatz von Amalgam fängt sogleich eine gelbe krystallinische Substanz an sich auszuscheiden, die in heifsem Alkohol und heifsem Benzin leicht löslich ist und sich beim Erkalten der Lösung in gelben glänzenden Blättchen absetzt.

Sie schmilzt bei 175°. Die Analyse dieser Substanz zeigt, daß sie *Dibromazoxybenzid* ist.

0,338 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,504 Kohlensäure und 0,061 Wasser.

	$C_{12}H_8Br_2N_2O$	Gefunden
C	40,45	40,66
H	2,21	2,66.

Die Einwirkung von geschmolzenem Aetzkali auf alkoholische Lösung von Monobromnitrobenzol ist mit Wärmeentwicklung verbunden. Es entsteht eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten eine krystallinische Masse ausscheidet. Beim Destilliren sammelt sich viel Anilin und ein gelber krystallinischer Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Benzin den Schmelzpunkt 205° C. und alle Eigenschaften des bei directer Einwirkung des Broms auf Azobenzid entstehenden Productes zeigt. Dieser Umstand in Verbindung mit allen vorhergehenden Thatsachen beweist unzweifelhaft, daß der von mir durch Einwirkung von Brom auf Azobenzid dargestellte Körper ein Substitutionsproduct des Azobenzids ist, nämlich Dibromazobenzid.

Ich muß im Vorbeigehen erwähnen, daß ich einmal bei der Darstellung von Dibromazobenzid noch ein in Alkohol viel löslicheres Product erhalten habe, dessen Analyse zu der Formel des Tribromazobenzids führte, ich konnte aber später unter keinen Umständen dieses Product wieder bekommen.

Hier werde ich noch einen Körper erwähnen, welcher nach der Analyse zu einer bestimmten Formel paßt, ohne mich aber schon jetzt über seinen Character bestimmt auszusprechen.

Diesen Körper habe ich bei der Darstellung von Dibromazobenzid erhalten.

Zur Reinigung des Productes der Einwirkung von Brom auf Azobenzid habe ich zwei Methoden angewandt. Ich be-

handelte das Product mit Natronlauge, kochte den Rückstand mit Weingeist, welcher immer eine ziemliche Menge von Azobenzid auszog und reinigte die zurückgebliebenen gelben Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzin.

Oder ich behandelte das Product direct mit Alkohol, wobei eine ziemlich starke Einwirkung eintrat, zog dann die Masse einige Mal mit Alkohol aus und kochte das Zurückgebliebene mit Benzin. Dabei bemerkte ich, daß die Masse außer gelben Krystallen des Dibromazobenzids noch weisse, nadelförmige, schwerlösliche Krystalle enthielt, die aber mittelst Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht gut von den gelben Krystallen zu trennen waren. Da der Unterschied zwischen den Umständen, unter welchen sich dieser Körper gebildet hat, und denjenigen, wo dieser Körper nicht entsteht, nur in der Anwendung des Alkohols anstatt Natronlauge besteht, so glaubte ich, daß in der Anwesenheit des Alkohols die Bedingungen der Entstehung dieses Körpers liegen müßten. Ich liefs also in eine starke heisse alkoholische Lösung des Azobenzids tropfenweise Brom einfließen. Es entsteht bald eine sehr heftige Reaction und die ganze Flüssigkeit verwandelt sich plötzlich in eine weisse krystallinische Masse. Diese Masse ist sehr schwer löslich in Alkohol und kann durch Ausziehen mit heissem Alkohol vom löslichen Theil befreit werden. Sie löst sich leicht in kochendem Benzin von hohem Siedepunkte (150°). Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, seideglänzende Nadeln ab, die vollständig identisch mit den weissen Krystallen sind, die ich bei der Darstellung von Dibromazobenzid erhalten habe.

In Alkohol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff ist der Körper schwerlöslich. Er schmilzt ungefähr bei 320° , dabei fängt er an sich zu zersetzen und wird schwarz.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab folgende Resultate :

I. 0,328 Grm. Substanz gaben 0,3504 Kohlensäure und 0,0609 Wasser.

II. 0,188 Grm. Substanz gaben 0,201 Kohlensäure und 0,025 Wasser.

Die Brombestimmung mittelst Kalk gab Folgendes :

I. 0,3475 Grm. Substanz gaben 0,223998 Br.

II. 0,3156 Grm. Substanz gaben 0,203182 Br.

Die Analyse stimmt gut mit der Formel eines Tetrabromazobenzids.

	$C_{12}H_6Br_4N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	28,91	29,13	29,16
H	1,20	2,06	1,47
Br	64,27	64,37	64,46.

Natriumamalgam wirkt sehr langsam und nur bei längerem Kochen gelingt es, das Brom zu eliminiren.

Ich liefs auf ein Gemisch des Körpers mit Alkohol Ammoniak und Schwefelwasserstoff einwirken, aber der Körper blieb dabei unverändert. Ich bemerkte, dafs starke Salpetersäure den Körper sehr leicht löst, dabei braun wird, aber ohne rothe Dämpfe zu entwickeln. Bei allmähigem Zusatze von Wasser scheiden sich aus der Lösung lange gelbe Nadeln, welche auf vermehrten Wasserzusatz sich wieder auflösen.

Diese Krystalle verändern sich im trockenen Zustande nach längerer Zeit und verwandeln sich in eine amorphe Masse. Sie explodiren beim Erhitzen. In ihrer wässerigen Lösung entsteht durch Kali ein amorpher brauner Niederschlag. Die Analyse gab bis jetzt keine genügend übereinstimmenden Resultate.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dafs unter den Umständen, unter welchen ich Brom auf Azobenzid einwirken liefs, keine Additionsproducte entstehen; ich experimentirte deshalb unter verschiedenen anderen Bedingungen und fand am Ende solche, welche zu Additionsproducten führen.

Ich erwähne zunächst einige Experimente, welche nicht zu den erwarteten Resultaten führten.

Wie Zinin fand, wird Azobenzid durch Einwirkung von rauchender Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre in Benzidin umgewandelt.

Es entsteht also dabei eine Addition, aber das Product erleidet eine isomere Umwandlung.

Ich versuchte die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Azobenzid in der Hoffnung, ein anderes Resultat zu bekommen. Die Reaction ging aber so wie bei der Salzsäure, nur viel leichter; es ist nur nöthig, das Gemisch bis zum Kochen zu erhitzen. Ich bekam dabei das bromwasserstoffsäure Salz des Benzidins, welches dem chlorwasserstoffsäuren Salz ganz ähnlich ist.

Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur noch leichter.

Ich versuchte dann durch Ersetzung des Sauerstoffs im Azoxybenzid zu Additionsproducten des Azobenzids zu gelangen, zunächst durch Einwirkung von Bromwasserstoff. Azoxybenzid wird sogar beim Kochen von starkem Bromwasserstoff nicht angegriffen, im Gegensatz zum Azobenzid, das von ihm mit Leichtigkeit angegriffen wird, sogar bei Einwirkung des Sonnenlichtes. In zugeschmolzenen Röhren fängt starke Bromwasserstoffsäure bei 250° an, auf Azoxybenzid einzuwirken. Die ölige Schicht des Azoxybenzids verschwindet allmählig und beim Erkalten verwandelt sich der Röhreninhalt in eine weisse krystallinische Masse; die Krystalle erwiesen sich als bromwasserstoffsäures Dibromanilin.

Jodwasserstoffsäure wirkt auf Azoxybenzid leicht beim Erhitzen, dabei entsteht unter Jodausscheidung jodwasserstoffsäures Benzidin. Starke Salzsäure beginnt beim Erhitzen in höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren auf Azoxybenzid einzuwirken, aber dann explodiren die Röhren.

In der Hoffnung, den Sauerstoff des Azoxybenzids durch Hologene zu ersetzen, versuchte ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid. Phosphorpen-

chlorid wirkt leicht auf geschmolzenes Azoxybenzid. Die Producte der Einwirkung sind Phosphoroxychlorid und Azobenzid.

Diese Reaction ermöglicht also den Uebergang von der Azoxy-Gruppe zu der Azo-Gruppe. Mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung läßt sich dieser Uebergang, wie Alexejeff und Petrieff beobachtet haben, nicht bewirken, es bilden sich dabei Hydrazoproducte.

Ich ging zu der Einwirkung des PBr_5 über, weil ich glaubte, daß das vermuthlich entstehende Product der Ersetzung des Sauerstoffs durch Brom mehr Beständigkeit besitzen wird. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, beim Erhitzen ist die Einwirkung sehr heftig und von Bromwasserstoffgasentwicklung begleitet. Man bekommt als Product eine zähe harzige Masse, aus welcher heiße Bromwasserstoffsäure eine weiße krystallinische Masse auszieht, die aus der Lösung durch Wasser abgeschieden werden kann. Diese energische Reaction bewirkt also wahrscheinlich die Spaltung der Azo-Gruppe.

Um die Einwirkung zu mäßigen, habe ich die Reaction in ätherischer Lösung vorgenommen. Setzt man PBr_5 zu einer Lösung von Azoxybenzid in wasserfreiem Aether, so löst er sich, bald aber trübt sich die Lösung und es scheidet sich eine schwere ölige Schicht ab. Erhitzt man jetzt, so tritt eine ruhige Reaction ein, begleitet von Bromwasserstoff-Entwicklung und es scheiden sich gelbe Krystalle aus. Falls die Menge der Krystalle auf weiteren Zusatz des PBr_5 sich nicht vermehrt, so ist die Reaction beendet. Für die Reaction nahm ich auf einmal nicht mehr als ein Gramm Azoxybenzid und regulirte die Reaction durch Abkühlung oder nöthigenfalls durch Erhitzen. Regulirt man nicht, so kann die Reaction leicht heftig werden, nimmt eine andere Richtung und man bekommt nur harzige Producte.

Das krystallinische Product ist wegen seiner leichten Veränderlichkeit schwer im reinen Zustande zu erhalten. Zunächst begnügte ich mich ganz reine und von mechanischen Beimengungen freie Materialien anzuwenden. Um die Krystalle von Mutterlauge zu befreien kann man den Aether nicht anwenden, weil sie sich bei der Berührung mit Aether verändern. Die Bildung dieser Krystalle in ätherischer Lösung ist nur bei einem Ueberschufs von PBr_5 möglich. Zu diesem Zwecke läßt sich Schwefelkohlenstoff anwenden, welcher den Körper auch verändert; aber die entstehenden Producte lösen sich dabei, so daß das Ungelöste auf dem Filter ganz unverändert ist. Auf diese Weise behandelte Krystalle liefs ich einige Minuten unter der Glocke mit Schwefelsäure stehen, um CS_2 abzdunsten und analysirte sie dann.

0,4355 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,537 Kohlensäure und 0,112 Wasser.

0,2996 Grm. Substanz gaben 0,169167 Br.

Die Resultate stimmen sehr gut mit der Formel des Productes der directen Addition von Br und 2 HBr, oder von Br_2 und HBr zum Azobenzid, wie es aus folgender Vergleichung mit letzter Formel erhellt :

	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{N}_2$	Gefunden
C	33,9	33,7
H	2,8	2,8
Br	56,6	56,5.

Beim Stehen an der Luft verändert sich allmählig die Substanz, wobei sie Bromgeruch entwickelt. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Hinterlassung von Kohle.

Bei vorsichtigem Erhitzen geht die Zersetzung so vor sich, daß man im Rückstande Azobenzid erhält. Beim Stehen unter einer Glocke über Schwefelsäure fängt die Substanz an, sich allmählig zu verändern. Es erscheinen in der Masse rubinrothe gröfsere Krystalle, deren Menge sich vergrößert. Die Bildung

dieser Krystalle wird durch Sonnenlicht und durch Erhöhung der Temperatur (bis 40° C.) beschleunigt. Später aber verändern sich auch die rubinrothen Krystalle, sie verwandeln sich in eine gelbe Masse, die aus Azobenzid besteht.

Die Substanz zersetzt sich beim Zusammenbringen mit Alkohol; aus der alkoholischen Lösung kann das Azobenzid abgeschieden werden. Am Wenigsten wird die Substanz von Chloroform verändert. Aus heifser gesättigter Lösung in Chloroform scheidet sich ein Theil der Substanz beim raschen Abkühlen unverändert aus, der grösste Theil bleibt in verändertem Zustande in der Lösung.

Eine Brombestimmung mit der auf diese Weise aus Chloroform umkrystallisirten Substanz gab folgende Resultate :

0,2118 Grm. Substanz gaben 0,11903 oder 56,2 pC. Brom, was mit den vorigen Resultaten gut übereinstimmt.

Aus der alkoholischen Lösung wird das Brom vollständig durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen und in der Lösung bleibt dann Azobenzid. Dasselbe geschieht durch Zusatz von Silberoxyd und Baryumhyperoxyd. Das abgeschiedene Azobenzid war rein, ohne Spuren von Brom.

Aus dem Obigen schliesse ich, dafs die Substanz, die bei Einwirkung von PBr_5 auf ätherische Lösung des Azoxybenzids entsteht, ein Additionsproduct von Brom und Bromwasserstoffsäure zu Azoxybenzid ist. Bei dieser Einwirkung findet eine complicirte Reaction statt, wobei irgend welche Substitutionsproducte entstehen, die in der Lösung bleiben, während der entstandene HBr und Br sich direct zu dem gebildeten Azobenzid addiren.

Zuweilen und unter Umständen, die es mir nicht gelungen ist zu bestimmen, bekam ich bei den obengenannten Reactionen Krystalle, die im äufseren Aussehen und in der Zusammensetzung den vorigen ganz gleich waren, sich aber dadurch unterschieden, dafs sie weder durch Stehen über der

Schwefelsäure, noch durch Einwirkung von Licht und Wärme in rubinrothe Krystalle sich verwandelten. Einigemal bekam ich als Product rubinrothe Krystalle, die denjenigen glichen, die aus gelben Additionsproducten entstehen.

Bei Anwendung der Lösung von Azoxybenzid in Chloroform bekommt man dieselben gelben Additionsproducte. Aus der Formel dieses Additionsproducts ersieht man, dafs die Reaction nicht an der Substitution des Sauerstoffs des Azoxybenzids stehen bleibt, sondern dafs die Addition einem complicirteren Typus zustrebt.

Die Reaction wird nicht durch besondere Eigenschaften des Azoxybenzids bedingt, es entstehen dieselbe Producte, wenn man anstatt Azoxybenzid Azobenzid nimmt.

Das PBr_5 kann aber nicht durch PBr_3 ersetzt werden. Dreifach-Bromphosphor wirkt auf die Lösung des Azoxybenzids in Aether und Chloroform gar nicht. Mischt man beide Körper und erhitzt sie, so findet eine heftige Einwirkung statt, es entwickeln sich Ströme von HBr und es bleibt eine harzige Masse.

Ich schlofs daraus, dafs die Reaction von PBr_5 sich eigentlich auf die Einwirkung von Brom und auf den während des Processes gebildeten HBr reducirt. Ich wendete mich deshalb zur Einwirkung von HBr und Br auf die Lösungen des Azobenzids in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weil dabei bedeutende Temperaturerhöhung ausgeschlossen ist, und es möglich ist, dafs die gebildeten Producte durch genannte Lösungsmittel nicht zersetzt werden.

Läfst man trockenen HBr in eine Lösung von Azobenzid in Schwefelkohlenstoff streichen, so wird die Lösung roth und scheidet nach einiger Zeit eine carminrothe krystallinische Masse aus. Auf dem Filter gesammelt verändern sich die Krystalle sehr schnell, ihre Farbe wird heller und sie entwickeln HBr . Zum Auswaschen der Krystalle kann man

Schwefelkohlenstoff anwenden, der mit HBr vorher gesättigt wird; sie lösen sich sehr wenig in dieser Flüssigkeit, werden aber von reinem Schwefelkohlenstoff unter Zersetzung gelöst. Die Krystalle lösen sich auch leicht in Chloroform, jedenfalls auch unter Zersetzung; läßt man aber in eine solche Lösung trockenen HBr streichen, so scheiden sie sich wieder aus der Lösung ab. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich die Substanz sehr leicht, indem sie HBr entwickelt und sich in Azobenzid verwandelt.

Bei vorsichtigem Erhitzen bekommt man als Zersetzungsproduct Azobenzid, beim raschen Erhitzen entstehen andere weitere Zersetzungsproducte.

Aether, Alkohol, Wasser zersetzen die Substanz, indem dabei Azobenzid entsteht. Man kann es nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren, es verändert sich dabei nur auf der Oberfläche. Die Substanz giebt ihren HBr vollständig an alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ab, indem sie sich dabei in Azobenzid verwandelt. Die auf diese Weise mit möglichst von CS₂ befreiter Substanz ausgeführte Brombestimmung gab folgende Resultate :

0,3 Grm. Substanz gaben 0,1205 oder 40 pC. Br.

Die Resultate stimmen mit der Zusammensetzung des Additionsproducts von $1\frac{1}{2}$ Mol. HBr zu 1 Mol. Azobenzid, oder von 3 Mol. HBr zu 2 Mol. Azobenzid : C₁₂H₁₀N₂ $1\frac{1}{2}$ HBr, oder : 2 C₁₂H₁₀N₂ 3 HBr, welches 39,5 pC. Br erfordert.

Trockener HCl wirkt auf die Lösung des Azobenzids in Schwefelkohlenstoff genau so wie HBr; als Product bekommt man eine gelbe krystallinische Masse, in ihren Eigenschaften ganz den vorhin beschriebenen Additionsproducten gleich; nur zersetzt sie sich noch leichter, so daß die Substanz unter der Glocke mit Schwefelsäure in einer halben Stunde den Chlorwasserstoffgehalt vollständig verliert und das zurückgebliebene Azobenzid kaum noch Spuren von Chlor zeigt.

Die Chlorbestimmung gab folgendes Resultat :

0,274 Grm. Substanz gaben 0,058485 oder 21,4 pC. Chlor, was der Formel $C_{12}H_{10}N_2$ $1\frac{1}{2}$ HCl, oder $2 C_{12}H_{10}N_2$ 3 HCl, welche 22,2 pC. fordert, ziemlich nahe kommt.

Man sieht aus Obigem, dafs die Additions Grenze von HBr und HCl zu Azobenzid nach der Addition von $1\frac{1}{2}$ Mol. erreicht ist. In der Absicht, zu erforschen, ob damit überhaupt die Fähigkeit des Azobenzids zu weiteren directen Additionen erloschen ist, liefs ich Brom zu der Lösung des HBr-Additionsproducts in Chloroform zufliefsen; bald schieden sich aus der Flüssigkeit gelbe blätterige Krystalle aus. Auf dem Filter mit Chloroform, zu welchem etwas Brom zugesetzt wurde, gewaschen, sahen sie sehr ähnlich dem Producte der Einwirkung von PBr_5 auf ätherische Lösung von Azobenzid. Die Substanz entwickelt beim Liegen an der Luft Bromdämpfe und zersetzt sich allmählig; über Schwefelsäure ist die Zersetzung langsamer. Das Endproduct der Zersetzung ist Azobenzid; bei dieser Umwandlung sieht man nicht die vorübergehende Bildung der rubinrothen Krystalle. Zu Alkohol, Aether, Wasser und Silbersalzen verhält sich die Substanz genau so, wie das vorher beschriebene Product; es entsteht dabei immer Azobenzid.

Die Analyse gab Folgendes :

- I. 0,4227 Grm. Substanz gaben 0,5215 Kohlensäure und 0,107 Wasser.
 II. 0,2505 Grm. Substanz gaben 0,1405 oder 56,1 pC. Br.
 III. 0,4018 Grm. Substanz gaben 0,2256 oder 56,1 pC. Br.

		Gefunden		
	$C_{12}H_{11}Br_2N_2$	I.	II.	III.
C	33,9	33,67	—	—
H	2,8	2,81	—	—
N	—	—	—	—
Br	56,6	—	56,1	56,1

In alkoholischer Lösung nach der Brombestimmung blieb reines Azobenzid. Die Substanz hat also dieselbe Zusammen-

setzung, wie die Producte, welche durch PBr_3 in ätherischer Lösung von Azobenzid entstehen; sie ist nämlich identisch mit demjenigen Product, welches sich an der Luft ohne vorherige Bildung von rubinrothen Krystallen in Azobenzid umwandelt.

Ich will jetzt zunächst noch ein Brom und Bromwasserstoffadditionsproduct des Azobenzids beschreiben. Indem ich Brom zum Azobenzid direct zu addiren suchte, versuchte ich das Brom auf eine Lösung von Azobenzid in Schwefelkohlenstoff einwirken zu lassen. Da dabei kein Niederschlag entstand, so setzte ich etwas Benzin hinzu, in der Hoffnung, Ausscheidung zu bewirken. Es entstand sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag, ist die Lösung concentrirt, so ist der Niederschlag flockig und schmutzig braun; setzt man auf einmal viel Benzin zu einer verdünnten Lösung, so ist der Niederschlag sehr fein krystallinisch, beim allmäligen Zusetzen scheiden sich allmähig gröfsere Krystalle ab.

Setzt man die Flüssigkeit, welche noch keine Krystalle auszuscheiden begonnen hat (oder eine solche, die auf Zusatz von Benzin schon Krystalle ausgeschieden hat), dem Sonnenlichte aus, so füllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen; der so gebildete Körper ist ein Additionsproduct von Br. und HBr zu Azobenzid. Der dazu nöthige HBr stammt von der Einwirkung von Br auf Benzin. Darauf beruht auch die Wirkung des Sonnenlichts; die dabei stattfindende Beschleunigung oder Hervorrufung der Substitution im Benzin bewirkt auch die gleichzeitige Entstehung des Additionsproducts. Dieses Product verändert sich unter gewissen Umständen merkwürdig leicht, so z. B. bei Berührung mit Schwefelkohlenstoff werden sehr viele Krystalle rubinroth. Das Auswaschen der Krystalle kann nicht umgangen werden, wegen der Anwesenheit der Bromsubstitute des Benzins, und ich fand, dafs die Zersetzung des Products verhindert werden kann, wenn man dem Schwefelkohlenstoff einige Tropfen Brom zusetzt. Diese Veränderung

hängt jedenfalls von einem Verluste an Brom ab; sie tritt überall da auf, wo die Möglichkeit der Bromentwicklung vorhanden ist. Sie tritt z. B. ein beim Liegen der Substanz unter einer Glocke mit Schwefelsäure. Dabei erscheinen bald rubinrothe Krystalle; sie erreichen eine ziemliche Gröfse, haben die Gestalt von kurzen Prismen. Beim Lüften der Glocke merkt man einen starken Bromgeruch. An feuchter Luft geht die Zersetzung rascher vor sich. In einem zugeschmolzenen Glasrohre oder in einem fest verschlossenen Fläschchen dagegen verändern sich die gelben Krystalle nicht; macht man in ein solches Röhrchen eine ganz kleine Oeffnung, so tritt gleich die Veränderung ein.

Die Veränderung bleibt aber bei Bildung von rubinrothen Krystallen nicht stehen. Diese letzteren verlieren allmählig ihren Glanz und zerfallen in ein gelbes Pulver, das nichts anderes ist als Azobenzid. Dieselbe Veränderung, aber rascher erleidet das Product unter Einwirkung des Sonnenlichts; die Krystalle werden allmählig rubinroth, dann aber wieder gelb.

Die Analyse der reinen Substanz gab folgende Resultate :

0,326 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,41 Kohlensäure und 0,0084 Wasser.

0,3928 Grm. Substanz gaben 0,2202 Br.

0,3641 Grm. Substanz gaben 0,20687 Br.

Die alkoholische Lösung nach Abscheidung des Broms enthielt reines Azobenzid. Die Resultate stimmen also mit der Zusammensetzung des Additionsproducts von HBr und Br₂ oder von Br und 2 HBr zu einem Molecul Azobenzid, wie man aus dem Vergleiche mit der ersten Formel sieht.

	Berechnet	Gefunden	
C ₁₂	34,04	34,3	—
H ₁₁	2,61	2,89	—
N ₂	6,62	—	—
Br ₂	56,73	56,06	56,6.

Ich habe vorher ein Product der Einwirkung von Brom auf die Lösung des HBr-Additionsproducts in Chloroform beschrieben, das nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung hat; seine Eigenschaften aber sind verschieden, weil es sich direct in gelbe Producte umwandelt, ohne vorherige Bildung von rubinrothen Krystallen. Dieser Unterschied könnte entweder auf eine Verschiedenheit der Zusammensetzung zurückgeführt werden, der eine Körper könnte $C_{12}H_{10}N_2 \cdot 2HBr \cdot Br$ sein, der andere $C_{12}H_{10}N_2 \cdot Br_2 \cdot HBr$, oder die beiden Körper sind isomer. Dieses könnte entschieden werden durch die Bestimmung der Menge des Broms und der Bromwasserstoffsäure. Die ganze Menge des Broms bestimmte ich in alkoholischer Lösung durch salpetersaures Silberoxyd, die Menge des direct hinzuaddirten Broms mittelst Jodkalium und unterschwefligsauren Natrons. Ich bekam folgende Resultate :

1 CC. der unterschwefligsauren Natronlösung entsprach 0,00842 Grm. Brom.

0,8542 Grm. Krystalle, erhalten durch Bromzusatz zu einer Lösung des HBr-Additionsproducts in Chloroform, erforderten 38,4 CC. der oben genannten Lösung des unterschwefligsauren Natrons, was 37,83 pC. hinzuaddirten Broms entspricht.

0,7076 Grm. derselben Krystalle erforderten 31,7 CC. der Lösung, was 37,7 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,9074 Grm. Krystalle, erhalten aus der Azobenzidlösung in Schwefelkohlenstoff durch Brom und Benzin, erforderten 40,80 CC. des unterschwefligsauren Natrons, was 37,86 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,6461 Grm. von denselben Krystallen erforderten 29,3 CC. der Titirflüssigkeit, was 38,1 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,4975 Grm. von denselben Krystallen erforderten 22,4 CC. Titirflüssigkeit, was 37,9 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

0,5582 Grm. von denselben Krystallen erforderten 25 CC. Titirflüssigkeit, was 37,7 pC. hinzuaddirtem Brom entspricht.

Man sieht also, daß beide Producte dieselbe Anzahl der hinzuaddirten Bromprocente enthalten und als Additionspro-

ducte von einem Atom Bromwasserstoff und zwei Atomen Brom betrachtet werden müssen, was aus der folgenden Zusammenstellung erhellt.

Die Menge des hinzuaddirten Broms nach der Formel $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$.

	Berechnet	Gefunden			
a) im ersten Product	37,8	37,8	37,7	—	—
b) im zweiten Product	—	37,8	38,1	37,9	37,7.

Die Analyse beweist also, daß beide Producte dieselbe Zusammensetzung haben. Sie unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften genügend, um sie als Isomere zu bezeichnen. Bevor ich aber eine endgültige Meinung darüber auszusprechen wage, finde ich für nothwendig, die beobachteten Thatsachen genauer festzustellen.

Es ist mir keineswegs gelungen, die hinzuaddirten Gruppen durch andere zu ersetzen. Ich behandelte die Producte mit Silbersalzen, Silberoxyd, Blei- und Baryumhyperoxyd und immer bekam ich nur Azobenzid; dieß charakterisirt die große Unbeständigkeit dieser Additionsproducte; dessenungeachtet besitzen sie noch die Fähigkeit einer weiteren Bromaddition.

Ich gehe jetzt zu den Producten der directen Bromaddition über. Die vorhergehenden Beobachtungen haben mich belehrt, daß bei oben genannter Reaction die Möglichkeit einer leichten Bildung von HBr ausgeschlossen werden müßte, als Lösungsmittel für Azobenzid bleiben also nur Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ich wählte Chloroform.

Gießt man in eine Lösung von Azobenzid in Chloroform einen Ueberschuß von Brom, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der Flüssigkeit große dunkelrothe durchsichtige prismatische Krystalle ab. Auf dem Filter gesammelt zersetzen sich die Krystalle ungemein leicht. Sobald das Chloroform von ihrer Oberfläche verdunstet ist, verlieren sie ihre Durch-

sichtigkeit und werden allmählig gelb, indem sie Bromdämpfe entwickeln, in einer halben Stunde verwandeln sie sich in eine lockere gelbe Masse von Azobenzid. Es ist klar, daß dieser Körper das gesuchte Additionsproduct vorstellt; er besitzt aber Eigenschaften, die seine Analyse sehr erschweren. Nimmt man zur Analyse noch einen gar nicht zersetzten Körper, so enthält er Chloroform, ist er frei von Chloroform, so hat er schon eine merkliche Zersetzung erlitten.

Ein Schritt vorwärts in dieser Richtung war die Beobachtung, daß der Körper in einer trockenen Bromatmosphäre keine Veränderung erleidet. So z. B. verändert er sich nicht unter der Glocke des Trockenapparats, wohin man eine Schale mit Brom gestellt hat; schüttet man die Krystalle in eine kleine Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel, so erleiden sie nur eine unbedeutende Veränderung. Der Raum über den Krystallen füllt sich mit Bromdämpfen, die von der Zersetzung der Substanz herrühren, sobald aber die Bromdämpfe sich bis zu einer gewissen Menge angesammelt haben, hört die weitere Zersetzung der Substanz auf. Je höher die Temperatur desto dichter ist die Farbe der Bromdämpfe im freien Raume der Flasche und desto bedeutender also die Zersetzung der Substanz. Diese Beobachtungen nützten mir bei der Analyse der Substanz. Die Brombestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt.

Die Krystalle werden zunächst auf dem Filter mit Chloroform, zu welchem man etwas Brom zugesetzt hat (reines Chloroform zersetzt den Körper), gewaschen. Dann werden sie in einer Porcellanschale unter der Glocke des Trockenapparats, wo sich schon ein Schälchen mit Brom befindet, hingestellt. Sobald die Krystalle zu trocknen anfangen, muß man sie schnell mit einem Pistill rühren, sonst kleben sie in eine Masse zusammen. In einer halben Stunde sind sie vollkommen trocken. Dann werden sie schnell in eine Reihe

von kleinen ($1\frac{1}{2}$ CC. Inhalt) Fläschchen geschüttet, und diese augenblicklich mit gut eingeschliffenen Stöpseln verschlossen. Die ersten Fläschchen enthalten eine ganz unveränderte Substanz. Die Substanz der folgenden Fläschchen zeigt immer mehr und mehr merkliche Spuren der Zersetzung. Die Substanz in den ersten Fläschchen dient zur Analyse. Zu diesem Zwecke werden sie in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silber hineingeworfen und dann die Stöpsel unter der Flüssigkeit geöffnet. Die Substanz löst sich unter Abscheidung von AgBr, die Lösung enthält Azobenzid. Einige Brombestimmungen stimmten sehr gut mit der Formel $C_{12}H_{10}N_2Br_6$, andere jedoch stimmten weder unter sich noch mit der Formel überein. Diese Differenzen wurden durch Verunreinigung des Additionsproducts mit einer gelben krystallinischen, in Alkohol schwer löslichen Substanz veranlaßt, die sich mit dem Bromsilber abscheidet, sich in heißem Alkohol auflöst und beim Erkalten wieder krystallisirt. Die Menge derselben ist nicht bedeutend. Sie ist nichts anderes als Dibromazobenzid. Man vermeidet seine Bildung, wenn man zur Darstellung des Additionsproductes eine verdünnte Lösung von Azobenzid in Chloroform anwendet und sorgfältig jede Temperaturerhöhung bei der Reaction verhütet. Am besten stellt man das Additionsproduct in Probirröhrchen dar. Auf ein Gramm Azobenzid nehme ich 6 bis 7 CC. Chloroform und bis auf $1\frac{1}{2}$ CC. Brom. Die Probirröhrchen mit der Lösung werden in kaltes Wasser gestellt; der Zusatz von Brom geschieht tropfenweise. Nach Beendigung der Operation wird die Flüssigkeit an einen kalten Ort hingestellt. Nach einer Stunde erscheinen die Krystalle, in 12 Stunden ist die Ausscheidung vollständig. Die Krystalle, auf einem Filter mit Chloroform, zu welchem etwas Brom zugesetzt ist, ausgewaschen, werden wie früher behandelt. Die unter diesen Bedingungen dargestellten Krystalle lösen sich vollständig in Alkohol; die gesättigte alkoholi-

sche Lösung scheidet nur Azobenzid aus und die Mutterlaugen davon enthalten ebenfalls nur Azobenzid. Die Analysen von diesen reinen Krystallen stimmen vollständig mit der Formel des Additionsproducts von sechs Atomen Brom zum Azobenzid.

Außer den Brombestimmungen mittelst salpetersaurem Silberoxyd habe ich auch versucht das Brom mittelst Jodausscheidung aus Jodkalium zu messen, dabei aber Resultate bekommen, die immer um einige Procente von der Formel abwichen, und zwar bekam ich immer weniger Brom als nach der Formel erforderlich ist. Es bildet sich aber dabei außer Azobenzid eine schwer schmelzbare und schwer in Alkohol lösliche Substanz, und zwar in desto bedeutenderer Menge, je mehr die Resultate der Brombestimmung von der Formel abweichen. Die Natur dieser Substanz habe ich noch nicht ermittelt. Ich lasse jetzt die Resultate meiner Analysen folgen :

0,611 Grm. Substanz gaben 0,4761 Kohlensäure und 0,093 Wasser.

0,578 Grm. Substanz gaben 0,4531 Kohlensäure und 0,0808 Wasser.

0,4813 Grm. Substanz gaben 0,371 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

1,041 Grm. Substanz gaben 0,75604 Brom.

1,2526 Grm. Substanz gaben 0,91524 Brom.

0,7603 Grm. Substanz gaben 0,5535 Brom.

0,6472 Grm. Substanz gaben 0,46779 Brom.

0,6818 Grm. Substanz gaben 0,49586 Brom.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit der Formel $C_{12}H_{10}N_2 \cdot Br_6$, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht :

	Berechnet	Gefunden				
C_{12}	21,75	21,25	21,56	21,33	—	—
H_{10}	1,51	1,69	1,55	1,54	—	—
N_2	4,23	—	—	—	—	—
Br_6	72,51	72,6	73	72,8	72,3	72,6.

Ich habe schon früher bemerkt, daß dieses Additionsproduct des Azobenzids sich ausnehmend leicht an der Luft zersetzt. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure geht die Zersetzung langsamer vor sich, durchläuft dabei einige Stadien

unter Bildung von Zwischenproducten. Dasselbe bemerkt man beim Behandeln der Substanz mit Chloroform. Chloroform löst sie in der Kälte bei Anwendung eines Ueberschusses des Lösungsmittels unter Umwandlung in Azobenzid. Beim Erhitzen löst sich mehr Substanz und beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung ziegelrothe Nadeln der ursprünglichen Substanz unähnlich aus, die sich aber an der Luft verändern und unter Bromausdünstung allmählig in Azobenzid übergehen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Additionsproduct sehr leicht. Am Ende der Zersetzung kann man den Geruch des Azobenzids wahrnehmen.

Ich bemerke schliesslich, dass man bei Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung von Azoxybenzid in Chloroform eine Temperaturerhöhung wahrnimmt, begleitet von einer Gasentwicklung; nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die in ihrem Aeufsern dem vorher beschriebenen Additionsproducte ähnlich sind.

Man sieht also, dass die Additionsfähigkeit des Azobenzids sich nicht auf 2 Atome beschränkt, dass im Gegentheil Azobenzid sich mit verschiedenen anderen Elementen und Elementgruppen direct verbinden kann und dass bei Brom diese Additionsfähigkeit bis zu 6 Atomen reicht, was zur Annahme der Fünferthigkeit des Stickstoffs führt, der wahrscheinlich diese Additionsfähigkeit bestimmt; falls man nicht geneigt ist, seine Zuflucht zu sogenannten molecularen Anlagerungen zu nehmen.

Odessa, 3/15. September 1872.

Ueber die chemische Formel des Epidots;

von *C. Ludwig*.

(Eingelaufen den 3. October 1872.)

Rammelsberg stellt in seinem Handbuche der Mineralchemie für den Epidot die Formel $\text{Si}_9\text{Al}_8\text{Ca}_6\text{O}_{36}$ auf und sucht dieselbe durch die Resultate einer neuerlich ausgeführten Analyse *) des Sulzbacher Epidots zu stützen. Tschermak hat dagegen zuerst in seiner bekannten Arbeit über die Feldspathe **) die Zusammensetzung des Epidots durch die Formel $\text{Si}_8\text{Al}_8\text{Ca}_4\text{H}_2\text{O}_{26}$ ausgedrückt und auch Kenngott ***) ist durch sorgfältige Berechnung und Vergleichung der Resultate aller bis dahin vorliegenden brauchbaren Analysen des Epidots zu der letzteren Formel gelangt.

Um zu entscheiden, welche von den beiden Formeln richtig ist, habe ich eine neue Untersuchung des Epidots an einem vollständig reinen, von allen fremden Einschüssen freien Material vorgenommen, wie es in den schönen Krystallen von Sulzbach vorliegt.

Wenngleich die meisten Epidotkrystalle dieses Fundortes von zahlreichen Tremolitnadeln durchzogen sind, so finden sich doch unter ihnen nicht allzuselten auch solche, die vollkommen homogen sind, wovon man sich wegen ihrer Durchsichtigkeit leicht überzeugen kann.

Für die zu beschreibenden Versuche kamen einige gröfsere Krystalle zur Verwendung, von denen jeder ein Gewicht von

*) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 1872, 69.

**) Die Feldspathgruppe. Berichte der Wiener k. Akad. 50, 585.

***) Jahrbuch für Mineralogie 1871, 449.

ungefähr 10 Grm. hatte und deren Substanz in jeder Hinsicht tadellos war.

Der Sulzbacher Epidot enthält Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kalk, Wasser, und Spuren von Manganoxydul, Magnesia und Chlor.

Die quantitativen Bestimmungen wurden nach der für Silicate gebräuchlichen Methode ausgeführt; die Bestimmung des Eisenoxyduls wurde in dem mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre aufgeschlossenen Mineral mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kalium vorgenommen.

Ganz besondere Sorgfalt mußte auf die Bestimmung des Wassers verwendet werden, da bezüglich dieses Bestandtheiles in den vorliegenden Analysen keine Uebereinstimmung zu finden ist.

Der Epidot verliert beim Glühen im Platintiegel in der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners etwa 0,25 pC. seines Gewichtes, beim Glühen im Gebläsefeuer dagegen nahezu 2 pC.; im letzteren Falle wird die Structur des Minerals total verändert, es erscheint gesindert und ist dann durch Säuren vollkommen aufschliefsbar.

Um allen Einwänden, als sei der Glühverlust beim Epidot von einer Reduction des Eisenoxyds durch die Flammengase bedingt, zu begegnen, und um darzulegen, dafs das Mineral wasserhaltig sei, mußte man an eine directe Wasserbestimmung denken; eine solche Bestimmung wurde aber sehr erschwert durch den Umstand, dafs jene Zersetzung, bei der unter Anhydridbildung die Elemente des Wassers, zu Wasser vereinigt, aus dem Epidot austreten, erst in sehr hoher Temperatur, etwa bei beginnender Weifsglühhitze erfolgt.

Versuche, bei denen das Mineral in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Verbrennungsofen erhitzt wurde, ergaben nur eine unbedeutende Gewichtszunahme des vorgelegten

Chlorcalciumrohres, und als das Erhitzen mit der Flamme des Glasbläsertisches vorgenommen wurde, zeigten sich einzelne Parteen des Minerals zwar so verändert, wie durch das Glühen im Platintiegel; allein der größte Theil blieb unverändert und in dem vorgelegten Chlorcalciumrohr hatten sich nur 0,5 pC. Wasser angesammelt. Nach diesen vergeblichen Versuchen wurde das Glühen des Epidots in einer Platinröhre vorgenommen und dabei in folgender Weise verfahren :

In ein Stück Platinrohr von 20 CM. Länge, 12 MM. Lumen und 0,5 MM. Wandstärke wurden an beiden Enden passende Glasröhren luftdicht eingefügt; das bei 150° *getrocknete*, in einem Schiffchen aus sehr dünnem Platinblech befindliche Mineral wurde in das Platinrohr eingeschoben, an dem einen gläsernen Ende des Apparates das Zuleitungsrohr für trockene Luft, an dem andern ein gewogenes Chlorcalciumrohr mittelst Korken befestigt.

Während durch den so vorbereiteten Apparat ein langsamer Strom von *getrockneter* Luft ging, wurde das Platinrohr über der Flamme des Gasbläsertisches bis zu beginnender Weifsgluth erhitzt.

Schon nach 2 Minuten langem Erhitzen zeigten sich in dem Glasrohr, in welches der Chlorcalciumapparat eingefügt war, kleine Wassertröpfchen, die sich rasch vermehrten und durch vorsichtiges Erwärmen als Dampf in das Chlorcalciumrohr übertragen werden konnten. Ein zehn Minuten dauerndes Erhitzen reichte hin, um die beabsichtigte Zersetzung zu bewerkstelligen; nach dieser Zeit war alles Wasser ausgetrieben und das rückständige Mineral so verändert, dafs es beim Behandeln mit Salzsäure gelatinirte.

Diese Methode der Wasserbestimmung erlaubt keinerlei Einwände, sie ist ferner so einfach und rasch auszuführen, dafs ich sie für alle Mineralien, die erst in sehr hoher Temperatur ihr Wasser verlieren und bei denen aus irgend wel-

chen Gründen eine directe Wasserbestimmung wünschenswerth erscheint, empfehlen möchte.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind folgende :

- I. 1,4605 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0,5528 Kieselsäure, 0,3274 Thonerde, 0,2175 Eisenoxyd und 0,3438 Kalk.
- II. 1,015 Grm. Substanz gaben 0,3849 Kieselsäure, 0,2306 Thonerde, 0,1533 Eisenoxyd und 0,236 Kalk.
- III. 1,1426 Grm. Substanz gaben 0,4309 Kieselsäure, 0,26 Thonerde, 0,1734 Eisenoxyd und 0,2629 Kalk.
- IV. 0,8635 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Schwefelsäure aufgeschlossen brauchten 0,8 CC. Chamäleon (1 CC. entsprach 0,0101 Grm. Eisenoxydul), entsprechend 0,0081 Eisenoxydul.
- V. 0,9875 Grm. Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr mit Schwefelsäure aufgeschlossen verbrauchten 0,9 CC. Chamäleon, entsprechend 0,0091 Eisenoxydul.
- VI. 4,5457 Grm. bei 130° getrockneter Substanz im Platinrohr geglüht gaben 0,091 Wasser.
- VII. 1,732 Grm. Substanz im Platinrohr geglüht gaben 0,0366 Wasser.

Nach diesen analytischen Daten erhält man die folgende Zusammenstellung für die procentische Zusammensetzung des Sulzbacher Epidots, wobei die vorhandenen Spuren von Manganoxydul, Magnesia und Chlor mit angeführt sind.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
Kieselsäure	37,85	37,92	37,71	—	—	—	—	37,83
Thonerde	22,42	22,72	22,75	—	—	—	—	22,63
Eisenoxyd	14,89	15,10	15,17	—	—	—	—	14,02
Eisenoxydul	—	—	—	0,94	0,92	—	—	0,93
Kalk	23,54	23,25	23,01	—	—	—	—	23,27
Wasser	—	—	—	—	—	2,0	2,11	2,05
Manganoxydul	{	—	—	—	—	—	—	Spuren
Magnesia								
Chlor								
								100,73.

Aus diesen Mittelzahlen findet man durch Rechnung für die einzelnen Elemente :

Silicium	17,65
Aluminium	12,06
Eisen (als Oxyd)	9,81
Eisen (als Oxydul)	0,72
Calcium	16,62
Wasserstoff	0,28
Sauerstoff	43,64.

Daraus ergibt die Rechnung ferner das Atomenverhältnifs :

		Die Formel von Tschermak und Kenngott verlangt	
Silicium	0,630	6	6
Aluminium	0,440	5,86	6
Eisen (als Oxyd)	0,175		
Eisen (als Oxydul)	0,013	4,07	4
Kalk	0,415		
Wasserstoff	0,230	2,2	2
Sauerstoff	2,727	25,97	26

Man gelangt demnach von den Resultaten, welche die Untersuchung einer ganz reinen Epidotsubstanz ergab, zu der von Tschermak und Kenngott aufgestellten Formel. Die Menge des Eisenoxyduls ist so gering, dafs sie die Uebereinstimmung sehr wenig beeinträchtigt, sei es, dafs man dasselbe ganz unbeachtet läfst, oder als mit dem Calcium isomorph betrachtet, wozu man in diesem Falle noch nicht berechtigt sein dürfte.

Da eine Reihe von Epidotanalysen kein Wasser anführen, so habe ich auch die Epidote von den wichtigsten Fundorten auf einen Wassergehalt geprüft.

Alle von mir untersuchten Epidote verhalten sich in dieser Beziehung gleich, sie enthalten nahezu 2 pC. Wasser, welches sie aber erst bei sehr hoher Temperatur verlieren. Jene Analytiker, die entweder keinen oder nur einen kleinen, etwa 0,25 bis 0,5 pC. betragenden Glühverlust angeben, haben bei der Bestimmung desselben gewifs zu wenig erhitzt.

Bevor ich die Resultate der Wasserbestimmungen folgen lasse, will ich noch bemerken, dafs dieselben in der früher beschriebenen Weise durch Glühen des Minerals im Platinrohr

und Aufsammlen des Wassers in einem Chlorcalciumrohr ausgeführt sind; ich habe auch des Vergleiches wegen in einzelnen Fällen, wo ich genügendes Material besaß, noch die Bestimmung des Glühverlustes ausgeführt und dabei gefunden, daß die Differenzen beider Bestimmungen sehr unbedeutend sind; man ist also keineswegs berechtigt, die in den älteren Analysen für den Glühverlust angeführten Zahlen ohne Weiteres zu vernachlässigen, sondern wird dieselben für das im Epidot enthaltene Wasser in Rechnung zu ziehen haben.

Die schon früher beobachtete Thatsache, daß der Epidot nach heftigem Glühen durch Säuren aufgeschlossen werde, kann ich für alle von mir untersuchten Epidote bestätigen; ferner habe ich noch darauf aufmerksam zu machen, daß das beim Glühen der Epidote erhaltene Wasser saure Reaction zeigt von einer geringen Menge Salzsäure, die darin gelöst ist; es ist auf diesen Bestandtheil bisher erst einmal von Scheerer hingewiesen worden, ich habe ihn in allen untersuchten Epidoten deutlich nachweisen können.

Die Wasserbestimmungen ergaben folgende Resultate :

1. *Epidot von Sulzbach*. — Der direct bestimmte Wassergehalt ist schon früher im Mittel von zwei Bestimmungen = 2,05 pC. angegeben worden; es ergaben ferner 1,694 Grm. Epidot einen Glühverlust von 0,0325.
2. *Epidot von Franconia (New Hampshire)*. — 2,531 Grm. Substanz gaben 0,045 Wasser; 1,9974 Grm. Substanz verloren beim Glühen 0,0384.
3. *Epidot von Floss (Oberpfalz, Bayern)*. — 2,19 Grm. Substanz gaben 0,0427 Wasser; 1,9443 Grm. verloren beim Glühen 0,0383.
4. *Epidot von Bourg d'Oisans*. — 2,055 Grm. Substanz gaben 0,0344 Wasser; 2,2346 Grm. verloren beim Glühen 0,0336.
5. *Epidot von Petrosawodsk (Ural)*. — 2,07 Grm. Substanz gaben 0,045 Wasser; 2,2278 Grm. Substanz verloren beim Glühen 0,0495.
6. *Epidot von Wiesenberg (Mähren)*. — 1,9815 Grm. Substanz gaben 0,0332 Wasser; 2,555 Grm. Substanz verloren beim Glühen 0,051.

7. *Epidot von Katharinenburg in Sibirien (Puschkinit)*. — 1,669 Grm. Substanz gaben 0,0328 Wasser.
8. *Epidot von Traversella (Piemont)*. — 0,9115 Grm. Substanz gaben 0,019 Wasser.
9. *Epidot aus Grönland*. — 2,005 Grm. Substanz gaben 0,045 Wasser.
10. *Epidot von Arendal*. — 2,0645 Grm. Substanz gaben 0,0476 Wasser.
11. *Epidot von Schmirn (Tyrol)*. — 0,745 Grm. Substanz gaben 0,017 Wasser.

Wasser (directe Bestimmung).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
2,05	1,78	1,95	1,67	2,17	1,68	1,96	2,08	2,25	2,35	2,28.

Glühverlust (directe Bestimmung).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
1,92	1,92	1,97	1,5	2,22	1,99	—	—	—	—	—

Die bisher dargelegten Ergebnisse meiner Untersuchung führen unmittelbar zu dem Resultate, daß die von Tschermak und Kenngott für den Epidot aufgestellte Formel richtig, die Rammelsberg'sche Formel dagegen zu verwerfen ist.

Die Epidote sind demnach als Mischungen der beiden isomorphen Bestandtheile $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{H}_2\text{O}_{26}$ (Aluminiumepidot) und $\text{Si}_6\text{Fe}_6\text{Ca}_4\text{H}_2\text{O}_{26}$ (Eisenepidot) zu betrachten.

Rechnet man die procentische Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen, so läßt sich mit derselben eine Tabelle für die verschiedenen Epidotmischungen entwerfen, deren Zahlen mit den Ergebnissen einer Analyse direct vergleichbar sind; ich lasse zuerst die procentische Zusammensetzung von Eisen- und Aluminium-Epidot und dann eine Tabelle folgen, aus der man die Werthe der einzelnen Bestandtheile für Epidotmischungen auffinden kann, die von 1 bis 45 pC. Eisenepidot enthalten.

	Aluminiumepidot	Eisenepidot
Kieselsäure	39,543	33,272
Thonerde	33,875	0,000
Eisenoxyd	0,000	44,362
Kalk	24,605	20,702
Wasser	1,977	1,664.

Eisenepidot	Kieselsäure	Thonerde	Eisenoxyd	Kalk	Wasser	Aluminium-epidot
1	39,48	33,54	0,44	24,57	1,97	99
2	39,42	33,20	0,89	24,53	1,97	98
3	39,35	32,86	1,33	24,49	1,97	97
4	39,29	32,52	1,77	24,45	1,96	96
5	39,23	32,18	2,22	24,41	1,96	95
6	39,17	31,84	2,66	24,37	1,96	94
7	39,10	31,50	3,11	24,33	1,96	93
8	39,04	31,17	3,55	24,29	1,95	92
9	38,98	30,83	3,99	24,25	1,95	91
10	38,92	30,49	4,44	24,21	1,95	90
11	38,85	30,15	4,88	24,17	1,94	89
12	38,79	29,81	5,32	24,13	1,94	88
13	38,73	29,47	5,77	24,09	1,94	87
14	38,67	29,13	6,21	24,05	1,93	86
15	38,60	28,79	6,65	24,02	1,93	85
16	38,54	28,46	7,1	23,98	1,93	84
17	38,48	28,12	7,54	23,94	1,92	83
18	38,42	27,78	7,99	23,90	1,92	82
19	38,35	27,44	8,43	23,86	1,92	81
20	38,29	27,1	8,87	23,82	1,91	80
21	38,23	26,76	9,32	23,78	1,91	79
22	38,17	26,42	9,76	23,74	1,91	78
23	38,10	26,08	10,20	23,70	1,91	77
24	38,04	25,75	10,65	23,66	1,90	76
25	37,98	25,41	11,09	23,63	1,90	75
26	37,92	25,07	11,53	23,59	1,90	74
27	37,85	24,73	11,98	23,55	1,89	73
28	37,79	24,39	12,42	23,51	1,89	72
29	37,73	24,05	12,86	23,47	1,89	71
30	37,67	23,71	13,31	23,43	1,88	70
31	37,60	23,37	13,75	23,39	1,88	69
32	37,54	23,03	14,20	23,35	1,88	68
33	37,48	22,7	14,64	23,31	1,87	67
34	37,42	22,36	15,08	23,27	1,87	66
35	37,35	22,02	15,53	23,24	1,87	65
36	37,29	21,68	15,97	23,20	1,86	64
37	37,23	21,34	16,41	23,16	1,86	63
38	37,17	21,0	16,86	23,12	1,86	62
39	37,10	20,66	17,30	23,08	1,85	61
40	37,04	20,32	17,74	23,04	1,85	60
41	36,98	19,99	18,19	23,0	1,85	59
42	36,92	19,65	18,63	22,96	1,85	58
43	36,85	19,31	19,08	22,94	1,84	57
44	36,79	18,97	19,52	22,90	1,84	56
45	36,73	18,63	19,96	22,85	1,84	55

Mit Hülfe dieser Tabelle ist man auch in der Lage, zu zeigen, wie die Mehrzahl der älteren Epidotanalysen sich der **Tschermak-Kennigott'schen Formel** anschließen; ich lasse eine Reihe solcher Analysen folgen und füge immer die der Tabelle entnommenen passenden Werthe an. Ich konnte bei diesem Vergleiche nicht alle Analysen benutzen, solche z. B., welche einen gröfseren Gehalt von Magnesia oder Alkalien aufweisen, sind werthlos, weil sie auf ein unreines Material schliessen lassen; anderseits konnten Analysen keine Berücksichtigung finden, bei denen das Wasser fehlt und bei denen die Summe der Bestandtheile schon 100 oder mehr als 100 beträgt, sie sind jedenfalls nicht genau genug ausgeführt. In diese Kategorie mufs auch die von **Rammelsberg** zuletzt ausgeführte Analyse des **Sulzbacher Epidots** gerechnet werden.

Zum Vergleiche wurden folgende Analysen verwendet :
1) Epidot von der Alpe Lolen von **G. vom Rath**; 2) Epidot von ebendaher von **Stockar-Escher**; 3) und 4) Epidot aus dem **Maggiathale**, von Demselben; 5) und 6) Epidot aus dem **Formazzathale**, 7) und 8) vom **Sustenhorn**, 9) und 10) von **Caverdiras** von Demselben; 11) Epidot von **Rothlaue** von **Scheerer**; 12) und 13) von ebendaher von **Stockar-Escher**; 14) Epidot von **Arendal** von **Richter**; 15) und 16) Epidot von **Burawa (Ural)** von **Hermann**; 17) Epidot von **Sulzbach** nach dem Mittel meiner Analysen; 18) und 19) Epidot von **Bourg d'Oisans** von **Stockar-Escher**; 20) Epidot von **Bourg d'Oisans** von **Scheerer**; 21) Epidot von **Traversella** von Demselben; 22) Epidot von **Arendal** von **Scheerer**; 23) Epidot von **Arendal** von **Kühn**; 24) Epidot von **Arendal** von **Rammelsberg**.

	17 pC. Eisen- epidot	1.	2.	19 pC. Eisen- epidot	3.	4.
Kieselsäure	38,48	39,07	38,39	38,35	38,18	37,98
Thonerde	28,11	28,90	28,48	27,44	27,85	27,63
Eisenoxyd	7,54	7,43	7,56	8,43	8,30	8,23
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—
Kalk	23,94	24,30	22,64	23,86	23,48	23,58
Magnesia	—	0,10	—	—	—	—
Wasser	1,92	0,63	2,30	1,91	2,04	2,04
		100,43	99,37		99,85	99,46.
	20 pC. Eisen- epidot	5.	6.	7.	8.	9.
Kieselsäure	38,29	38,35	38,21	38,42	38,43	37,62
Thonerde	27,10	27,60	27,45	26,62	26,18	27,22
Eisenoxyd	8,87	8,56	8,76	8,72	8,77	8,67
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—
Kalk	23,82	22,94	22,80	23,66	24,13	23,94
Magnesia	—	—	—	—	—	—
Wasser	1,91	2,41	2,41	2,46	2,46	2,33
		99,86	99,63	99,88	99,97	99,78.
	21 pC. Eisen- epidot	10.	22 pC. Eisen- epidot	11.	12.	13.
Kieselsäure	38,23	37,70	38,17	38,99	37,96	38,13
Thonerde	26,76	27,49	26,42	25,76	26,35	26,42
Eisenoxyd	9,31	9,12	9,76	9,99	9,71	9,74
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—
Kalk	23,78	23,87	23,74	22,76	23,77	23,30
Magnesia	—	—	—	0,61	—	—
Wasser	1,91	2,33	1,91	2,05	2,02	2,02
		100,51		100,16	99,81	99,61.
	25 pC. Eisen- epidot	14.	15.	32 pC. Eisen- epidot	16.	17.
Kieselsäure	37,98	38,84	37,47	37,54	36,87	37,83
Thonerde	25,41	25,45	24,09	23,03	18,13	22,63
Eisenoxyd	11,09	10,88	10,60	14,20	14,20	14,02
Eisenoxydul	—	—	2,81	—	4,60	0,93
Kalk	23,63	22,62	22,19	23,35	21,45	23,27
Magnesia	—	—	—	—	0,40	—
Wasser	1,9	2,41	1,24	1,87	1,56	2,05
		100,20	98,40		97,21	100,73.

	35 pC. Eisen- epidot	18.	19.
Kieselsäure	37,35	37,33	37,36
Thonerde	22,02	22,27	21,78
Eisenoxyd	15,53	15,72	15,62
Eisenoxydul	—	—	—
Kalk	23,24	22,50	22,59
Magnesia	—	—	—
Wasser	1,87	2,35	2,35
		100,17	99,70.

	37 pC. Eisen- epidot	20.	21. *)	22.	23.	24.
Kieselsäure	37,23	37,56	37,65	37,59	36,68	38,76
Thonerde	21,34	20,78	20,64	20,73	21,72	20,36
Eisenoxyd	16,42	16,49	16,50	16,57	16,72	16,35
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—
Kalk	23,16	22,70	22,32	22,64	23,07	23,71
Magnesia	—	0,29	0,46	0,41	0,53	0,44
Wasser	1,86	2,09	2,06	2,11	—	2,00
		99,91	100,13	100,05	98,72	101,62.

Nach diesem Vergleiche zeigt es sich, dafs die Resultate der älterer Epidotanalysen ebenfalls zu der Formel $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{H}_2\text{O}_{16}$ führen; Kennigott ist auf einem anderen Wege der Rechnung zu demselben Resultate gelangt, wie ich schon früher erwähnt habe.

Rammelsberg hat in seiner letzten Arbeit über den Sulzbacher Epidot **) die Angabe gemacht, dafs beim Glühen dieses Minerals ein Theil des Eisenoxyds in Eisenoxydul verwandelt werde; diese Reduction ist indessen gewifs nur äufseren

*) Scheerer fand in diesem Epidot noch 0,49 pC. Manganoxydul und 0,01 pC. Chlorwasserstoff.

**) a. a. O.

Einflüssen, etwa der Wirkung der Flammengase zuzuschreiben, was durch folgenden Versuch bewiesen wird :

Von einem Epidotkrystall, dessen Material im ungeglühten Zustande einen Gehalt von 0,92 pC. Eisenoxydul ergab, wurde ein Theil im Platinrohr geglüht und während des Glühens sowie nach Beendigung desselben bis zum Erkalten ein Strom von reinem Stickstoff durch das Rohr geleitet, das so behandelte Mineral wurde dann im zugeschmolzenen Glasrohr, in welchem selbstverständlich die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschlossen; die sodann vorgenommene Eisenoxydulbestimmung ergab 0,96 pC. (auf die ungeglühte Substanz berechnet).

Ich habe zum Schlusse noch dankend der Bereitwilligkeit Erwähnung zu thun, mit der mir mein sehr verehrter Freund Herr Director Tschermak das für die vorliegende Untersuchung erforderliche Material in reicher Auswahl zur Verfügung stellte.

Wien, chemisches Laboratorium der Handelsacademie,
15. September 1872.

Ueber Frangulin und Frangulinsäure;

von *Aug. Faust*.

(Eingelaufen den 11. October 1872.)

Die Rinde des Faulbaums (*Rhamnus Frangula*) ist zuerst von Biswanger *) untersucht und darin ein gelber krystallisirter Farbstoff gefunden worden, den er Rhamnoxanthin genannt hat.

Darauf erhielt Buchner **) das Rhamnoxanthin unrein und beobachtete, dafs es unter ihm unbekannten Umständen anstatt in gelben in morgenrothen, federartigen Krystallen sublimirt, und hielt diese letzteren für eine Modification des Rhamnoxanthins. In neuerer Zeit ergänzt Buchner ***) seine Angaben dahin, dafs diese morgenrothen, federartigen Krystalle ein Zersetzungsproduct des Rhamnoxanthins seien und verspricht Fortsetzung seiner Versuche, die bis jetzt nicht erschienen ist.

Dann macht Winkler †) Beobachtungen darüber bekannt, die von weiter keinem Belange sind.

Wichtiger als diese Arbeiten waren die Untersuchungen Casselmann's ††). Dieser stellte das Rhamnoxanthin zuerst rein dar und nannte es Frangulin, übersah dabei allerdings die glycosidische Natur des Frangulins, berechnete deshalb aus seinen Analysen eine zu niedrige Formel dafür und liefs in Folge dieser Umstände das Product der Einwirkung von Sal-

*) Diese Annalen 76, 356.

**) Daselbst 87, 218.

***) Zeitschrift für Chemie 1865, 699.

†) Neues Repertorium für Pharmacie 4, 145.

††) Diese Annalen 104, 77.

petersäure auf Frangulin, die sog. Nitrofrangulinsäure, in schwer zu begreifenden Beziehungen zum Frangulin selbst.

Endlich hat in neuer Zeit Kubly *) eine Untersuchung der Faulbaumrinde veröffentlicht, wonach diese neben Frangulin ein Glycosid, das Avornin, enthalte, welches sich in Zucker, eine Säure, die er Avorninsäure nennt, und in ein amorphes Harz spalten soll.

Ich habe diese Arbeit nach den Angaben Kubly's wiederholt und gefunden, dafs das Avornin nichts anderes ist als unreines Frangulin, und das Spaltungsproduct des Avornins, die Avorninsäure, ist die unten näher zu besprechende Frangulinsäure; ein amorphes Harz tritt bei der Spaltung von reinem Frangulin nicht auf, es war diefs nur eine Verunreinigung.

Frangulin. — Zur Darstellung des Frangulins zog ich Faulbaumrinde mit 90procentigem Alkohol drei Tage lang bei 25 bis 30° aus (zweckmäßiger möchte es sein, die Rinde mit 90procentigem Alkohol auszukochen), destillirte von dem Auszug den Alkohol theilweise ab, versetzte ihn darauf mit Bleizucker so lange, als ein Niederschlag entstand, filtrirte von diesem ab, und fällte aus dem Filtrat das Frangulin mit Bleiessig aus. Die erhaltene rothe Bleiverbindung wurde mit Alkohol gewaschen, hierauf unter Alkohol vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zum Kochen erhitzt und heifs filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Frangulin ab; es mufs durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt werden.

Das Frangulin besitzt die von Casselmann angegebenen Eigenschaften. Es bildet citronengelbe, unter dem Mikroscope

*) Pharm. Zeitschrift für Russland, Jahrg. 5, Heft 3.

krystallinische Massen. Casselmann will unter dem Mikroscope quadratische Tafeln erkannt haben. Ich habe weder an meinem Frangulin, noch an dem Frangulin, welches Casselmann selbst dargestellt und ich mir zur Vergleiche verschafft hatte, quadratische Tafeln erkennen können. Mein Frangulin schmilzt bei 226° , das Frangulin Casselmann's nach meiner vergleichenden Bestimmung bei 225° . Casselmann selbst giebt den Schmelzpunkt irrthümlich zu ungefähr 249° an.

Alkalien lösen das Frangulin, wie schon Casselmann angiebt, mit intensiv kirschrother Farbe auf. Ammoniak läßt es Anfangs farblos, nach und nach wird die Farbe röther, bis endlich Lösung eintritt.

Durch Kochen mit Salzsäure wird Frangulin gespalten in Zucker und Frangulinsäure. Ich habe diesen Versuch wiederholt und mit gleichem Erfolg mit meinem Frangulin und mit dem von Casselmann selbst bereiteten angestellt. Leider hatte ich zu wenig Frangulin, um seine Spaltungsproducte quantitativ bestimmen oder auch nur einige Elementaranalysen damit vornehmen zu können. Allein nach Betrachtung des von Casselmann dargestellten Frangulins zweifle ich nicht, dafs sein Präparat rein und die von ihm gefundene procentische Zusammensetzung richtig ist. Nur mufs seine Formel $C_6H_6O_3$ um $3\frac{1}{3}$ mal vergrößert und in $C_{20}H_{20}O_{10}$ umgewandelt werden. Diese Formel gewährt den Beziehungen des Frangulins zu seinen Spaltungsproducten den natürlichsten Zusammenhang :



Frangulinsäure, $C_{14}H_8O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$. — Die Frangulinsäure entsteht, wie eben erwähnt, durch Spaltung des Frangulins. Ich habe sie in grösserem Mafsstabe direct dargestellt. Man erhitzt zu ihrer Darstellung Faulbaumrinde mit Regenwasser zum Kochen, setzt, nachdem diefs Gemisch eine Stunde

gekocht hat, etwa den 20. bis 30. Theil von der angewendeten Rinde Aetznatron hinzu und kocht noch einige Stunden. Darauf preßt man die erkaltete Flüssigkeit ab, übersättigt sie mit Salzsäure und erhitzt sie zweckmässig einige Stunden zum Kochen. Durch dieses Kochen scheidet sich die Frangulinsäure in zusammenhängenderen Massen ab, die sich dann leichter auf einem Seihetuch sammeln lassen. Der gesammelte und gewaschene Niederschlag wird getrocknet, zerrieben und durch Kochen mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird zuerst heiss mit Bleizucker ausgefällt, heiss von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und darauf das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. — Frangulinsäure wird durch Bleizucker fast nicht gefällt. — Der durch Bleiessig erhaltene schön rothe Niederschlag von frangulinsaurem Blei wird mit Alkohol abgewaschen und, unter Alkohol vertheilt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen zersetzt, darauf zum Kochen erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Frangulinsäure ab. Man muss dieses Verfahren — Lösen in Alkohol, Fällen mit Bleizucker und Bleiessig — zur besseren und rascheren Reinigung der Frangulinsäure einigemal wiederholen.

Die getrocknete Frangulinsäure kocht man zuerst mit Benzin aus, um den beigemengten Schwefel zu entfernen und krystallisirt sie dann oft aus heissem Alkohol um. Die vollständige Reinigung der Frangulinsäure ist eine langwierige Arbeit und mit grossem Verlust an Material verbunden.

Die Ausbeute an Frangulinsäure ist sehr gering; auch ist der Gehalt verschiedener Rinden an Frangulinsäure verschieden. Einmal habe ich aus 50 Pfd. Rinde kaum einige Gramme Frangulinsäure erhalten; diefs war allerdings die ungünstigste Ausbeute.

Die Frangulinsäure ist leicht löslich in heissem und auch noch ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Aus heissem abso-

lutem Alkohol krystallisirt sie in orangegelben bis braunen Nadeln, die meist sternförmig gruppirt sind. Die Farbe der Frangulinsäure fällt bei verschiedenen Darstellungen in verschiedenen Tönen aus, doch wirkt diefs weder auf die Zusammensetzung noch auf den Schmelzpunkt derselben ein. Am reinsten erhält man sie durch Zersetzung ihres Acetylderivats; sie bildet dann orangegelbe Nadeln. — Aus 90 procentigem Alkohol krystallisirt die Frangulinsäure meist in quadratischen mitunter ausgezackten Tafeln. Eine kalt gesättigte Lösung von Frangulinsäure in absolutem Alkohol hinterläßt bei langsamem Verdunsten die Säure oft in beiden Formen nebeneinander, als lange Nadeln und als quadratische Tafeln. Der Schmelzpunkt der Frangulinsäure liegt zwischen 252 bis 254°; sie fängt aber schon bei niedriger Temperatur an zu sublimiren. Die Frangulinsäure sublimirt mit Hinterlassung von ziemlich viel Kohle.

In kaltem Wasser ist die Frangulinsäure unlöslich, in kochendem löst sie sich etwas mit röthlicher Farbe auf. In kochender Alaunlösung ist sie ebenfalls unlöslich. Die Frangulinsäure löst sich in Kalilauge mit kirschrother Farbe auf, kocht man diese Lösung mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt, bei Berührung mit Luft färbt sich die Lösung wieder roth.

Beim Ueberleiten über glühenden Zinkstaub wird die Frangulinsäure zu Anthracen reducirt; sie ist also ein Derivat des Anthracens. Die Ausbeute an Anthracen ist gering. Der Schmelzpunkt des Rohproducts lag zwischen 195 und 200°. Ich konnte nur wenig Frangulinsäure zu dieser Reduction opfern und mußte deshalb von der vollständigen Reinigung des Kohlenwasserstoffs wegen unzulänglichem Material abstehen.

Die Frangulinsäure wird aus ihrer ammoniakalischen Lösung durch Chlorbaryum roth gefällt; doch ist diese Verbindung unansehnlich, ich habe sie deshalb auch nicht untersucht.

0,9885 Grm. Frangulinsäure verloren bei 120° 0,06 Wasser = 6,07 pC

0,665 Grm. verloren bei 120° 0,0425 Wasser = 6,4 pC.

0,188 Grm. so getrocknet gaben beim Verbrennen 0,462 CO₂
= 67,02 pC. C, und 0,0705 H₂O = 4,17 pC. H.

0,301 Grm. gaben 0,707 CO₂ = 66,78 pC. C, und 0,104 H₂O
= 3,84 pC. H.

0,2865 Grm. gaben 0,7055 CO₂ = 67,17 pC. C, und 0,0985 H₂O
= 3,82 pC. H.

0,2565 Grm. gaben 0,634 CO₂ = 67,41 pC. C, und 0,0955 H₂O
= 4,14 pC. H.

0,2255 Grm. gaben 0,5612 CO₂ = 67,91 pC. C, und 0,0815 H₂O
= 4,01 pC. H.

	Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ O ₉ + 2H ₂ O		Gefunden				
C ₂₈	336	67,47	67,02	66,78	67,17	67,41	67,91
H ₁₈	18	3,62	4,17	3,84	3,82	4,14	4,01
O ₉	144	—	—	—	—	—	—
	498						
2H ₂ O	36	6,71	—	6,07	6,4	—	—
	534.						

Der Körper C₂₈H₁₈O₉ ist nichts anderes als eine Verbindung von 2C₁₄H₈O₄ mit H₂O = C₁₄H₈O₄ + 1/2 H₂O. Dieses halbe Atom Krystallwasser hängt mit grofser Hartnäckigkeit an der Frangulinsäure fest, und da sie sich ohne theilweise Zersetzung nicht sublimiren läfst, konnte ich auch keine sublimirte Säure verbrennen. Es ist mir aber doch gelungen, durch Erhitzen der Frangulinsäure auf 180° den Rest des Krystallwassers auszutreiben.

1,1485 Grm. Frangulinsäure verloren bei 180° 0,126 H₂O = 10,97 pC.

0,4025 Grm. so getrocknet gaben 1,042 CO₂ = 70,33 pC. C, und
0,133 H₂O = 3,67 pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₄	168	70,0	70,33
H ₈	8	3,3	3,67
O ₄	72	—	—
	248		
1 1/2 H ₂ O	27	10,11	10,97.

In den Brom- und Acetylderivaten der Frangulinsäure werden wir die Formel $C_{14}H_8O_4$ bestätigt finden.

Dibromfrangulinsäure, $C_{14}H_6Br_2O_4$. — Wird leicht erhalten, wenn man in die alkoholische Lösung der Frangulinsäure Brom im Ueberschufs einträufelt; sie fällt dann als hellrothes Krystallpulver zu Boden, welches in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist.

Die Dibromfrangulinsäure ist eine hellrothe, sehr leichte Krystallmasse, die unter dem Mikroscope feine kurze Nadeln erkennen läßt.

0,7035 Grm. Dibromfrangulinsäure verloren bei 120° 0,0105 H_2O
= 1,5 pC.

0,1844 Grm. so getrocknet gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem blankem Kupfer 0,2895 CO_2 = 42,82 pC. C, und 0,039 H_2O = 2,35 pC. H.

0,1708 Grm. eben so verbrannt gaben 0,268 CO_2 = 42,79 pC. C, und 0,037 H_2O = 2,41 pC. H.

	Berechnet		Gefunden	
C_{14}	168	42,21	42,82	42,79
H_6	6	1,51	2,35	2,41
Br_2	160	40,2	—	—
O_4	64	—	—	—
	398.			

Diacetylfrangulinsäure, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. — Entsteht leicht beim Erhitzen von Frangulinsäure mit überschüssigem Chloracetyl in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 150° . Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ist sie rein. — Sie löst sich in etwa 300 Theilen kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten desselben fast vollständig wieder aus in messinggelben, glänzenden Blättern, die unter dem Mikroskop fast rechtwinkelige vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche darstellen.

Sie schmilzt bei 184° . — Aetzammoniak läßt sie Anfangs farblos, später tritt unter Rothwerden allmählig Lösung ein.

Die Diacetylfrangulinsäure möchte sich wegen ihrer schweren Löslichkeit in kochendem Alkohol zum guten und raschen Reinigen der Frangulinsäure sehr eignen. In der That erhält man die Frangulinsäure durch Zersetzung dieses Derivats mit Kalilauge in ihrer hellsten Form.

0,1635 Grm. Diacetylfrangulinsäure bei 120° getrocknet, wobei sie nichts an Gewicht verlor, gaben $0,397 \text{ CO}_2 = 66,22 \text{ pC. C.}$ und $0,06 \text{ H}_2\text{O} = 4,08 \text{ pC. H.}$

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$		Gefunden
C_{18}	216	66,66	66,22
H_{12}	12	3,7	4,08
O_6	96	—	—
	<hr/> 324.		

Es kann hiernach wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Frangulinsäure ein Dihydroxyl-Anthrachinon und so ein isomeres Alizarin ist. Vielleicht wird Frangulinsäure gelegentlich unter den Nebenproducten bei der Darstellung des künstlichen Alizarins gefunden werden.

Göttingen, im August 1872.



Ueber Heptylsäure aus dem Hexylalkohol des Heracleumöls;

von *A. Franchimont.*

(Eingelaufen den 13. October 1872.)

Vor Kurzem habe ich in dieser Zeitschrift, in Gemeinschaft mit Th. Zincke, Untersuchungen mitgetheilt über eine Fettsäure mit sechs *) und später über eine mit neun **) Kohlenstoffatomen. Beide Säuren waren aus den im ätherischen Oel der Früchte ausländischer Heracleumarten vorkommenden Alkoholen dargestellt und, wie a. a. O. gezeigt wurde, sind sie wahrscheinlich die normalen. Schon früher hatte Zincke die Säure mit acht Kohlenstoffatomen, Lieben und Rossi und Linnemann die niedrigeren Glieder dieser Reihe ausführlich untersucht und beschrieben, so daß die normalen Fettsäuren, bis zur Nonylsäure, ziemlich vollständig bekannt waren, ausgenommen die Heptylsäure, über welche eigentlich nur eine sehr kurze Andeutung von Schorlemmer existirt. Es schien mir von Interesse, diese Säure darzustellen und ausführlicher zu untersuchen, um so gewissermaßen diese Lücke auszufüllen. Die Erfahrung, daß die von Zincke und mir gemachten Siedepunktsbestimmungen zweier Capronsäuren genügend mit den von Lieben und Rossi gefundenen Zahlen übereinstimmten, gab mir die Ueberzeugung, daß unsere Beobachtungen und die der genannten Forscher unter einander vergleichbar sein würden, was nicht immer bei verschiedenen Chemikern der Fall ist. Auch die Vermuthung, daß aus der Kenntniss der Siedepunkte einiger auf einander folgenden und als normal zu betrachtenden

*) Diese Annalen **163**, 193.

) Daselbst **164, 333.

Fettsäuren eine gewisse Regelmäßigkeit in ihrer Zunahme zu entdecken sein würde, trieb mich zu dieser Arbeit. In dieser Hinsicht aber entsprach sie nicht der Erwartung, wie schon in der früheren Mittheilung, welcher einer Tabelle, die schon die Siedepunkte dieser Säure und ihres Aethyläthers enthält, beigelegt ist, erörtert wurde.

Eine Fettsäure mit sieben Kohlenstoffatomen im Molecul ist an und für sich nichts Neues; denn schon 1841 giebt Tilley *) an, eine solche erhalten zu haben, welche er unter dem Namen *Oenanthylsäure* beschreibt. Er hält es selbst für nicht unwahrscheinlich, daß diese Säure identisch sei mit der von Laurent im Jahre 1837 durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stearinsäure in unreinem Zustande erhaltenen und *acide azoleïque* genannten Säure. Laurent **) selbst sagt, daß er gar keine Sicherheit für die Reinheit dieser Säure habe, denn sie zersetzte sich bei der Destillation, wie auch der Aether, den er durch Alkohol und Schwefelsäure aus ihr bereitete. Diesen Aether verseifte er dann wieder, schied aus dem Kalisalz die Säure ab, welche gewaschen, getrocknet und dann analysirt wurde, wobei er aber etwa 1 pC. Kohlenstoff zu wenig fand für eine Säure der empirischen Formel $C_7H_{14}O_2$; dessenungeachtet wird doch Laurent in den meisten Lehrbüchern als der eigentliche Entdecker der Oenanthylsäure genannt.

Tilley nun erhielt seine Säure durch Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure, er destillirte sie dann mit Wasser über und trocknete sie mit Phosphorsäureanhydrid. Nun hat sie, sagt er, einen eigenthümlich aromatischen Geruch, beginnt bei 148° zu sieden, wenn sie aber lange auf dieser Temperatur gehalten wird, fängt sie plötzlich an schwarz zu werden und

*) Diese Annalen **39**, 160.

) Ann. chim. phys [2] **66, 173.

zersetzt sich ganz, so daß sie für sich nicht destillirt werden kann. Den Aethyläther bereitete er mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure, trocknete ihn mit Chlorcalcium und destillirte ihn im Kohlensäurestrom; in einem Kältegemisch wurde er fest und krystallinisch. Weiter erhielt er das Silbersalz aus dem Ammoniaksalz als weissen flockigen Niederschlag. Das Kaliumsalz, durch Sättigen der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt, krystallisirte nicht, sondern lieferte beim Verdampfen der Lösung eine weisse durchsichtige Gallerte. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat bekam er das Baryumsalz, welches in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirte. In einer späteren Abhandlung *) aber sagt er, daß es lanzettförmige Tafeln sind, zuweilen dick und hart, manchmal aber Gruppen von seideartigen Vegetationen. Die Analysen dieser Salze deuten wohl auf nicht ganz reine Verbindungen. Noch stellte er das Kupfersalz dar, indem er zu einer Kupferacetatlösung die Säure fügte und das Gemisch stehen liefs; nach einiger Zeit setzte sich das Salz in schönen, grünen, seideglänzenden Nadeln ab, und schliesslich beschreibt er das Bleisalz, durch doppelte Zersetzung eines Alkalisalzes der Säure mit Bleiacetat erhalten, als citronengelbes Pulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, woraus es sich beim Abkühlen in kleinen Schuppen absetzt.

Viele andere Chemiker (wie Bussy, Schneider, Arzbächer, Redtenbacher, Brazier und Gossleth u. s. w.) berichten noch, eine Fettsäure dieser Formel erhalten zu haben, entweder durch Oxydation von Ricinusöl, oder des daraus erhaltenen Oenanthols, oder auch aus Oelsäure, Margarinsäure, Stearinsäure u. s. w. durch verschiedene Oxydationsmittel; Eigenschaften aber haben sie niemals angegeben,

*) Diese Annalen 67, 105.

wahrscheinlich waren die erhaltenen Mengen zu gering. Williamson *), der gute Analysen anführt, stellte sie aus Oenanthol durch Erhitzen mit concentrirter wässeriger Kalilauge dar; er analysirte das Baryum- und Silbersalz, beide durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz erhalten, und auch den Aether, welchen er durch Chlorwasserstoffgas und Alkohol aus Oenanthol darstellte. Siedepunkte aber giebt er nicht an und auch nicht die Eigenschaft des Aethers, in niederer Temperatur fest zu werden.

In Betreff des Siedepunktes der Oenanthylsäure sagt Gmelin in seinem Handbuche, dafs in Strecker's Lehrbuch 212° angegeben wird; ob diefs auf eigener oder Anderer Untersuchung beruht, habe ich nicht finden können. Städeler (Journal für pr. Chem. 72, 240 Anmerkung) sagt, dafs man einen falschen Siedepunkt 112° C. für die *Oenanthsäure* annehme, er habe für die durch freiwillige Oxydation des Oenanthols entstandene Säure, welche bei 24° C. das spec. Gewicht 0,9167 hatte, bei 725 MM. Barometerstand 118° C. gefunden. Kolbe aber hält diefs in seinem Lehrbuche für einen Druckfehler und sagt, dafs es 218° sein mufs. Im Allgemeinen heerrscht sowohl in der Literatur als in den Lehrbüchern, die natürlich daraus ihre Angaben gezogen haben, wenig Uebereinstimmung in Betreff des Siedepunktes; einige geben 212°, andere 213°, 218°, 219° an; aber ausserdem kommt noch selbst in den besten Lehrbüchern eine Verwechslung vor zwischen den Namen *Oenanthylsäure* und *Oenanthsäure*, obgleich es doch eigentlich zwei ganz verschiedene Substanzen sind, welche diese Namen tragen; da wo keine Formeln oder Analysen beigefügt sind, ist es oft sehr schwer zu entscheiden, welche gemeint ist.

*) Diese Annalen 61, 38.

Noch berichten Frankland und Duppa *) über eine Säure, von welcher sie sagen, daß sie dieselbe Zusammensetzung habe wie *Oenanthäure* $C_7H_{14}O_2$, sie bilde ein amorphes, seifenartiges Baryumsalz. Diese Chemiker hatten ihre Säure aus Jodamyl, Essigäther und Natrium dargestellt und erklären ohne Grund diese *Amylessigsäure* für identisch mit der *Oenanthsäure* aus Oenanthol; Andere aber, und mit Recht, halten diese beiden Säuren für isomer.

Der letzte Bericht über eine Heptylsäure rührt von Schorlemmer her **). Er giebt an, aus pennsylvanischem Petroleum normales Heptan und daraus *Heptylsäure* dargestellt zu haben; diese Säure siedet bei 219 bis 222° C. und stimmt, wie er sagt, in ihren Eigenschaften ganz überein mit der *Oenanthylsäure* aus Ricinusöl, welche bei 219 bis 221° siedet. Weitere Eigenschaften der Säuren giebt er aber nicht an; zur Vergleichung stellte er nur die Baryumsalze dar, welche beim Erkalten der heißen Lösungen in irisirenden Blättchen, die nach und nach zu großen Blättern und breiten Nadeln anschossen, krystallisirten. Beide Salze waren wasserfrei. Das Silbersalz (aus normaler Heptylsäure) krystallisirte aus kochendem Wasser in Nadelchen und Würzchen und enthielt 46 pC. Ag.

Nach diesem kurzem Ueberblick desjenigen, was von einer Fettsäure der empirischen Formel $C_7H_{14}O_2$ bekannt war, theile ich nun meine Untersuchungen mit.

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$.

Zur Darstellung dieser Säure diente reines Hexyljodid, aus Hexylalkohol mit rothem Phosphor und Jod auf bekannte Weise gewonnen und durch wiederholte fractionirte Destil-

*) Lond. R. Soc. Proc. **15**, 37; Zeitschrift für Chemie 1866, 273.

) Diese Annalen **161, 280.

lation gereinigt. Es wurde mit einem Ueberschuss von Cyankalium und etwas Alkohol in einem zugeschmolzenen Kolben während einiger Zeit im Wasserbade erhitzt, und dann das Gemisch bis zur Trockne destillirt. Das wasserhelle Destillat, aus Alkohol und dem gebildeten Cyanid bestehend, wurde mit Kali gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, der Alkohol durch Verdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne entfernt, und das so erhaltene Kalisalz mit mäßig verdünnter Schwefelsäure in Ueberschuss zersetzt. Der größte Theil der Heptylsäure schied sich als eine ölartige, auf der Salzlösung schwimmende Schicht ab, welche abgenommen und mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde.

Die *Heptylsäure* bildete, nachdem sie destillirt war, eine farblose ölige Flüssigkeit von sehr schwachem Fettgeruch; ihr Siedepunkt liegt unter einem auf 0° reducirten Barometerstand von 762,7 MM., bei 223 bis 224° C. (Quecksilbersäule ganz im Dampf); sie ist ohne Zersetzung für sich destillirbar, ihr spec. Gewicht beträgt 0,9212 bei 24° C.

In Wasser ist diese Säure wenig löslich, mit Wasserdämpfen destillirt sie über, mit Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar. In einem Kältegemisch von Kochsalz und Eis, dessen Temperatur -18° C. war, erstarrte sie sofort zu einer blätterig-krystallinischen Masse, welche bei -8° C. wieder völlig flüssig war, eben so verhielt sich auch die aus dem reinen krystallisirten Baryumsalz abgeschiedene Säure. Ich darf aber nicht mit Gewissheit behaupten, dass -8° C. der Schmelzpunkt der Säure sei; denn wiederholte Versuche lassen mich vermuthen, dass dieser noch wohl zwei Grad niedriger liegen kann.

Eine Elementaranalyse gab die folgenden Resultate :

0,1641 Grm. lieferten 0,398 CO_2 und 0,163 H_2O .

	Gefunden	Berechnet
C	64,484	64,615
H	11,036	10,769.

Diese Analyse wurde mit chromsaurem Blei gemacht und am Schlufs gewöhnliche Luft durch den Apparat geleitet, was vielleicht die Ursache des zu hohen Wasserstoffgehalts ist; eine zweite Analyse hielt ich für unnöthig.

Ich mischte nun die Säure mit dem gleichen Volum absolutem Alkohol und dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure, erwärmte kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade und fügte Wasser zu. Der gebildete Aether, welcher auf der sauren Flüssigkeit schwamm, wurde abgenommen, mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

Der *Heptylsäureäthyläther* $C_7H_{18}(C_2H_5)O_2$ bildete, nachdem er durch fractionirte Destillation weiter gereinigt war, eine farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch. Der Siedepunkt liegt unter einem (auf 0° reducirten) Barometerstand von 761,13 MM. bei 167 bis 188° C. (Quecksilbersäule ganz im Dampf). Das spec. Gewicht beträgt 0,874 bei 24° C. Er ist ohne Zersetzung destillirbar und blieb nach längerem Verweilen in einem Kältegemisch aus Kochsalz und Eis, dessen Temperatur -18° C. war, noch vollkommen flüssig.

Eine Elementaranalyse gab folgende Ziffern :

0,2120 Grm. lieferten 0,5303 CO_2 und 0,220 H_2O .

	Gefunden	Berechnet
C	68,220	68,354
H	11,530	11,392.

Der Aether wurde nun wieder mit alkoholischem Kali verseift, aus dem erhaltenen Kalisalz die Säure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die auf dem Destillat schwimmende Säure wurde abgenommen und genau mit Ammoniak gesättigt, die wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt; beide dienten zur Darstellung verschiedener Salze. Die

wässrige Lösung des *Ammoniaksalzes* kann nicht erwärmt werden, ohne daß Ammoniak fortgeht, die Lösung geseht dann beim Erkalten zu einer mehr oder weniger milchigen Gallerte, welche durch Beifügung von Ammoniak sich wieder in eine klare Flüssigkeit verwandelt.

Läfst man die warme concentrirte Lösung des Natriumsalzes sehr langsam abkühlen, so bilden sich dünne, flache, vollkommen durchsichtige, sternförmig vereinigte Nadeln oder Prismen des *heptylsauren Natrons*. Kühlt man schnell ab oder dampft man zu weit ein, dann geseht es beim Erkalten zu einer seifenartigen Masse, welche aber unter dem Mikroskop noch deutliche Krystalle unterscheiden läßt.

Heptylsaurer Baryt $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ wurde erhalten durch Behandeln der Säure mit Barytwasser im Ueberschuß, Durchleiten von Kohlensäure und Aufkochen; siedend filtrirt krystallisirt das Salz beim Erkalten heraus in glänzenden, sehr dünnen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 240° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in Wasser und die kalt gesättigte Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure spitz rautenförmige, ziemlich dicke Tafeln, welche nach dem Trocknen an freier Luft kein Wasser enthielten. In absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich, beim Erkalten der heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in kleinen Nadeln.

0,476 Grm. lieferten 0,282 $BaSO_4 = 0,1658 Ba$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	34,834	34,683.

Das Salz, dessen Analyse ich hier mittheile, war erhalten aus einer Portion Säure, welche für sich aus denjenigen Fractionen des Hexyljodids dargestellt war, deren Siedepunkte dem des reinen Hexyljodids am nächsten lagen. Das Salz wurde dann noch durch fractionirte Krystallisation gereinigt.

Heptylsaurer Kalk $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit der Ammoniaksalzlösung der

Säure und Krystallisiren aus heissem Wasser erhalten, bildete sehr dünne, flache Nadeln, welche büschelförmig vereinigt sind, beim Trocknen aber sich so verfilzen, dafs sie das Ansehen atlasglänzender Blättchen bekommen. Durch längeres Kochen mit Wasser scheint es zersetzt zu werden, indem ein Theil der Säure sich verflüchtigt und ein Gemenge basischer Salze entsteht. Es ist ziemlich löslich in absolutem Alkohol, woraus es beim Erkalten sich in concentrisch gruppirten Nadeln absetzt, die nach dem Trocknen wie Schuppen aussehen.

0,286 Grm. verloren durch Erhitzen auf 160 bis 170° 0,0165.

0,2695 Grm. des wasserfreien Salzes lieferten beim Glühen 0,0505 CaO.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5,769	5,696
Ca	13,884	13,422.

Heptylsaures Zink $(C_7H_{13}O_2)_2Zn + \frac{1}{2}H_2O$, durch Fällen einer Zinksulfatlösung mit dem Ammoniaksalz als weisses krystallinisches Pulver erhalten, stimmte mit dieser Formel. Es ist sehr schwer löslich in Wasser; durch Kochen mit Wasser scheint es wie das Kalksalz, aber viel rascher, zersetzt zu werden, so dafs es nur schwer aus Wasser krystallisirt erhalten werden kann. In warmem absolutem Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in sternförmig vereinigten kurzen Prismen, welche getrocknet wie atlasglänzende Schuppen aussehen. Es enthält dann zwei Molecule Alkohol, welche durch Trocknen auf 80 bis 100°, auch durch längeres Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure entfernt werden können. Von siedendem Alkohol wird das Salz eben so wie von siedendem Wasser zersetzt, die dabei entstehende basische Verbindung ist in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Der Schmelzpunkt des präcipitirten Salzes liegt bei 91 bis 92°, nach dem Trocknen bei 131 bis 132° C. Hier liegt auch der Schmelzpunkt des aus Alkohol krystallisirten und an der Luft getrockneten Salzes.

0,441 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten präcipitirten Salzes verloren durch Erhitzen auf 110° C. 0,012.

0,367 Grm. des aus Alkohol krystallisirten und zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes verloren 0,082.

0,387 Grm. desselben Salzes verloren 0,088.

0,285 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,0715 ZnO.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	—	2,72	2,71
C ₇ H ₁₃ O	22,343	22,73	22,70
Zn	—	20,144	20,173.

Heptylsaures Cadmium (C₇H₁₃O₂)₂Cd + 1/2 H₂O. Ein Salz dieser Formel wurde auf dieselbe Weise wie das Zinksalz erhalten; es ist wie dieses in Wasser, selbst in siedendem, nur sehr wenig löslich, beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheiden sich nur einige mikroskopisch kleine Nadelchen ab. Es löst sich leicht in kaltem absolutem Alkohol auf, die Lösung wird beim Kochen nicht zersetzt, durch Verdunsten entstehen sehr schöne durchsichtige atlasglänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 95 bis 96° C. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht zersetzt.

0,786 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten gefällten Salzes verloren bei 80 bis 100° C. 0,019.

0,767 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,2645 CdO.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2,417	2,374
Cd	30,174	30,27.

Heptylsaures Blei (C₇H₁₃O₂)₂Pb, durch Fällern einer neutralen Bleiacetatlösung mit dem Ammoniaksalz erhalten, bildete ein weisses Pulver, welches bei 79 bis 80° C. schmolz. Es löste sich in siedendem Wasser auf und krystallisirte beim Erkalten in langen, dünnen, seideglänzenden Blättchen. Mit siedendem Alkohol bildete es eine trübe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten undurchsichtige Warzen lieferte. Das über Schwefelsäure getrocknete gefällte Salz enthielt kein Wasser.

0,848 Grm. gaben 0,5515 PbSO₄.

	Gefunden	Berechnet
Pb	44,429	44,516.

Ein anderer Theil wurde aus dem Natronsaltz dargestellt und dann aus siedendem Wasser krystallisirt. Nachdem die Krystalle während zwei Tagen an der Luft waren liegen geblieben, verloren sie beim Erhitzen auf 120° nichts an Gewicht.

0,204 Grm. lieferten 0,1328 PbSO_4 .

	Gefunden	Berechnet
Pb	44,521	44,516.

Heptylsaures Kupfer $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Cu}$. — Mischt man eine Kupfersalzlösung mit der Ammoniaksalzlösung der Heptylsäure, so bildet sich eine dunkelblaugrüne, halbweiche Masse, die aber bald unter der Flüssigkeit körnig und heller von Farbe wird. Das Salz ist selbst in siedendem Wasser unlöslich. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol auf und scheidet sich beim Verdunsten erst flüssig aus, nachher erstarren die Tropfen zu concentrischen Gruppen von kurzen Prismen. Das Salz, dessen Analyse ich hier mittheile, war aus Kupferacetat dargestellt und bei 150° getrocknet.

0,427 Grm. lieferten 0,084 CuO .

	Gefunden	Berechnet
Cu	19,67	19,71.

Heptylsaures Silber $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{AgO}_2$. — Durch Fällen von Silbernitrat mit dem Ammoniaksalz und auch mit dem Baryumsalz als weißer Niederschlag erhalten, wurde mit siedendem Wasser behandelt; nur wenig löst sich darin auf und scheidet sich beim Erkalten in Krusten ab, welche sich unter dem Mikroskop als aus kurzen dicken Prismen bestehend erwiesen. Das Salz enthält kein Wasser.

0,151 Grm. lieferten 0,0688 Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	45,562	45,569.

Jetzt bleibt noch die Frage zu beantworten: ist diese Säure identisch mit einer der früher bekannten Säuren derselben empirischen Formel, oder ist sie mit diesen isomer?

Vergleicht man nun die von mir beobachteten und oben angegebenen Eigenschaften der Heptylsäure, ihres Aethers und einiger Salze mit den im Anfang dieser Abhandlung kurz wiedergegebenen Angaben Tilley's über die Oenanthylsäure und ihre Abkömmlinge, so finden wir die größten Unterschiede. Die Oenanthylsäure hatte einen aromatischen Geruch und konnte nicht unzersetzt destillirt werden, die Heptylsäure dagegen hat einen schwachen Fettgeruch und läßt sich sehr gut destilliren; der Oenanthylsäureäther war ebenfalls nicht destillirbar und erstarrte in einem Kältegemisch, der Heptylsäureäther ist destillirbar und wurde bei -18° C. noch nicht fest. Das önanthylsaure Blei war ein citrongelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das heptylsaure Salz ist eine weisse, aus heissem Wasser krystallisirbare Verbindung. Sind also seine Angaben richtig und hat Tilley eine reine Säure unter den Händen gehabt, so kann von Identität dieser beiden Säuren nicht wohl die Rede sein. Anders wird aber die Sache durch die oben schon erwähnte Behauptung Schorlemmer's, daß die Oenanthylsäure dieselben Eigenschaften (wovon er aber nur den Siedepunkt anführt) hat, wie die von ihm aus normalem Heptan dargestellte normale Heptylsäure. Da Schorlemmer keine weiteren Eigenschaften als den Siedepunkt angiebt und keine anderen Derivate als das Baryumsalz dargestellt zu haben scheint, so ist eine Vergleichung eigentlich sehr schwer, und halte ich es *in diesem Falle* wenigstens für zu gewagt, beide Säuren für identisch zu erklären, obgleich es sehr leicht möglich und selbst nicht unwahrscheinlich ist, daß sie es sind. Bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure entsteht, den vielen Angaben nach, eine ganze Reihe Säuren, und es scheint vom Concentrationsgrade der angewandten Salpetersäure, von der Temperatur und von der Dauer der Einwirkung abzuhängen, welche dieser Säuren man in gröfserer Quantität erhält; die Möglichkeit existirt hier also (denn Tilley hat auch Capronsäure gefun-

den), daß man ein Gemenge bekommt, das den gefundenen Siedepunkt hat (man denke nur an die Butteressigsäure), und dann scheint mir die Aehnlichkeit des Baryumsalzes mit dem entsprechenden Salze der Heptylsäure nicht Grund genug, auf die Identität der beiden Säuren zu schließen. Da aber bei der Oxydation von Ricinusöl auch Korksäure entstehen soll, wie auch die mit ihr homologe Azelaänsäure, und man aus dieser letzten Säure durch Destillation mit Aetzbaryt normales Heptan erhalten hat, so scheint mir die Möglichkeit, daß bei der genannten Oxydation *normale* Fettsäuren (Heptylsäure oder Homologe) entstehen können, nicht unwahrscheinlich.

Daß die von mir dargestellte Säure mit der aus normalem Heptan erhaltenen identisch sei, ist, obgleich nicht völlig sicher, doch wohl anzunehmen; der geringe Unterschied im Siedepunkt der beiden Säuren wird wohl durch eine verschiedene Bestimmungsmethode verursacht sein oder durch nicht völlige Reinheit von Schorlemmer's Säure; denn daß er im Silbersalz etwa 0,43 pC. Ag zu viel gefunden hat, deutet wohl auf Verunreinigung mit einer Säure von geringerem Kohlenstoffgehalt, welche auch den Siedepunkt etwas herabgedrückt haben kann.

Von der Amylessigsäure von Frankland und Duppa braucht wohl nicht geredet zu werden, denn da dieselbe aus Jodamyl dargestellt war und man für den Amylalkohol die

Strukturformel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CH-CH}_2\text{-CH}_2 \cdot \text{OH}$ gefunden hat, so wird ihr wohl die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO} \cdot \text{OH}$ zu kommen.

Da wir *) es nun für den Hexylalkohol, der mir als Ausgangspunkt zur Darstellung der Heptylsäure gedient hat, schon früher wahrscheinlich gemacht haben: er sei der normale, und die jetzt beschriebene Säure durch einfache Reactionen

*) Diese Annalen **168**, 193 f.

aus diesem Alkohol erhalten worden ist; so glaube ich mit demselben Rechte sie für die normale halten zu dürfen und ihre Structur durch die Formel



ausdrücken zu können..

Gern hätte ich, um allen Zweifel an der Identität der Heptylsäure und der Oenanthylsäure aufzuheben, letztere selbst aus Ricinusöl dargestellt, aber vorläufig fehlt mir dazu die Gelegenheit und muß ich es also auf später verschieben.

Ein Präparat, aus einer guten deutschen Fabrik herstammend, destillirte zwischen 221 und 238° über; die zuletzt übergehenden Tropfen für sich aufgefangen lieferten ein Silbersalz als Niederschlag mit 44,4 pC. Ag; als es mit Wasser gekocht wurde, so dafs ein Theil ungelöst blieb, enthielt dieser 43,91 pC. Ag, während das sich aus der heifsen Flüssigkeit beim Erkalten in zarten Flocken absetzende Salz 45,08 pC. Ag enthielt. Diese Zahlen deuten jedenfalls auf das Vorhandensein einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt; leider war die Quantität zu gering, um durch fractionirte Destillation oder Krystallisation des Baryumsalzes eine genügende Menge reiner Säure zur vergleichenden Untersuchung zu liefern.

Zum Schlufs will ich noch auf einige auffallende That-
sachen aufmerksam machen.

Die Schmelzpunkte des heptylsauren und nonylsauren Zinks und Cadmiums, beide auf dieselbe Weise dargestellt, fallen zusammen, so dafs in den Schmelzpunkten dieser Salze kein Anhaltspunkt liegt zur richtigen Beurtheilung ihrer Reinheit. Als ich dies zuerst bemerkte, dachte ich an eine mögliche Verwechselung der Ammoniaksalze der beiden Säuren, welche sich in gleich grofsen Gefäfsen befanden, und habe deshalb alle Salze analysirt, die sich, wie aus den angeführten Zahlen

genügend erhellt, als völlig rein erwiesen. Ob eine dergleichen Uebereinstimmung in den Schmelzpunkten derselben Metallsalze verschiedener Fettsäuren allgemeiner ist, läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen; der Schmelzpunkt des octylsauren Zinks, früher von Zincke bestimmt, zeigt einen Unterschied von etwa drei Graden, was vielleicht in der Verschiedenheit der benutzten Thermometer seine Ursache haben könnte; jedenfalls werde ich später noch die capronsauren Salze darstellen und ihre Schmelzpunkte mit demselben Thermometer bestimmen.

Betrachtet man die spec. Gewichte der normalen Fettsäuren bei einer und derselben Temperatur, z. B. 17° C., was freilich nur annähernd geschehen kann, da die spec. Gewichte bei verschiedenen Temperaturen durch verschiedene Forscher und vielleicht auch nach verschiedenen Methoden bestimmt und die Ausdehnungscoefficienten nicht bekannt sind, so fällt es auf, daß von der normalen Buttersäure bis zur Nonylsäure in der zweiten Decimale ein Unterschied einer Einheit zwischen je zwei auf einander folgenden Säuren statt zu finden scheint, während der Unterschied zwischen Buttersäure und Propionsäure etwa vier, zwischen Propionsäure und Essigsäure etwa sechs und zwischen Essigsäure und Ameisensäure noch mehr Einheiten der zweiten Decimale beträgt, wie folgende Tabelle zeigt :

Namen	spec. Gew.	Temperatur	Beobachter	also sicher bei 17° C.
Nonylsäure	0,9065	17,5°	Franchimont u. Zincke	0,90
Octylsäure	0,9139	20	Zincke	0,91
Heptylsäure	0,9212	24	Franchimont	0,92
Capronsäure	0,9294	20	Lieben u. Rossi	0,93
Valeriansäure	0,9415	20	Lieben u. Rossi	0,94
Buttersäure	0,9580	14	Linnemann	0,95
Propionsäure	0,9961	19	Linnemann	0,99
Essigsäure	1,0531	17	Oudemans	1,05
Ameisensäure	(1,2353)	?	?	?

Man sieht leicht, dafs, wenn auch die Mittel gegeben wären, diese Zahlen auf eine Temperatur, z. B. 17° , zu reduciren, nur bei der Capronsäure eine Erhöhung um eins der zweiten Decimale stattfinden würde. Denn betrachtet man die von Lieben und Rossi für die Capronsäure und Valeriansäure beobachteten spec. Gewichte bei 0° (0,9449 und 0,9577), so ist es deutlich, dafs die Reduction innerhalb kleiner Temperaturgrenzen, wie hier der Fall ist, keine gröfsere Aenderung als in der dritten Decimale bewirken wird; vorläufig kann man also nicht mehr als bis zur zweiten Decimale betrachten, und für diese gilt, was ich oben sagte. Sind einmal die Ausdehnungscoëfficienten bekannt und ist man also wirklich im Stande, die Zahlen zu reduciren, oder giebt sich einmal Einer die Mühe, diese Säuren rein darzustellen und ihre specifischen Gewichte bei einer und derselben Temperatur zu bestimmen, so kann es wohl sein, dafs in der dritten und vierten Decimale keine regelmäfsige Ab- oder Zunahme stattfindet; aber ziemlich sicher ist es und auffallend bleibt es, dafs die Differenzen im spec. Gewicht der Säuren gerade da, wo die jetzige Theorie keine Isomeren mehr zuläfst, plötzlich um so viel steigen. Ob diese Thatsache mit der Constitution dieser Säuren zusammenhängt, läfst sich vorläufig noch nicht sagen.

Leiden, den 12. October 1872.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

(Eingelaufen den 16. October 1872.)

82) Untersuchungen über die Schleimsäure und Pyroschleimsäure ;

mitgetheilt von *H. Limpricht.*

Diese beiden Säuren dienten in den letzten fünf Jahren im hiesigen Laboratorium mehrfach als Ausgangspunkt für Arbeiten, deren Resultate theils in Dissertationen niedergelegt, theils in kurzen Notizen in mehreren Zeitschriften veröffentlicht worden sind. Es wurde beabsichtigt, die Constitution der beiden Säuren festzustellen und die ausführliche Abhandlung erst nach Erreichung dieses Ziels zu publiciren. Aber wegen des bedeutenden Anwachsens des Materials halte ich es für richtiger, schon jetzt mit der Veröffentlichung vorzugehen und nicht erst den Schluss der ganzen Untersuchung abzuwarten. An derselben haben sich mehrere Chemiker theiligt, nichts desto weniger werde ich der Uebersichtlichkeit wegen alle Resultate in *einer* Abhandlung zusammenstellen, dabei jedoch nach Möglichkeit den jedem Einzelnen gebührenden Antheil bezeichnen.

I. *Schleimsäure*, $C_6H_{10}O_8$.

Die Säure wurde nach der bekannten Methode aus Milchzucker durch Kochen mit Salpetersäure dargestellt. In Zweiliterkolben wurden je 250 Grm. gröblich gestossener Milchzucker mit etwa 400 Grm. Wasser und eben so viel roher Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht übergossen und auf einem Kohlenbecken rasch bis zum Beginn der Reaction er-

hitzt; nach Eintritt derselben wurde das Feuer zum größten Theil entfernt und das Sieden noch etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden durch wenige Kohlen unterhalten. Am folgenden Tage war eine große Menge Schleimsäure auskrystallisirt, nach deren Entfernung die Flüssigkeit nochmals mit 200 Grm. Salpetersäure versetzt und eine Stunde gekocht wurde. Nach 24 Stunden hatte sich wieder Schleimsäure abgeschieden; die davon abgegossene Flüssigkeit wurde jetzt in großen Porcellanschalen eingedampft unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure, sobald sie sich braun färbte. Auch aus dieser concentrirten Mutterlauge setzte sich beim Stehen Schleimsäure ab und dieselbe Operation — Eindampfen der Mutterlauge unter Zusatz von Salpetersäure und Stehenlassen von einem Tage zum andern — wurde so oft wiederholt, als überhaupt noch Schleimsäure sich bildete; die letzte Mutterlauge endlich lieferte reichliche Mengen von Oxalsäure.

Die Schleimsäure wurde mehrmals mit kaltem Wasser abgespült, dann in Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure aus der filtrirten Lösung wieder gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Reinigung der direct aus der salpetersauren Lösung niedergefallenen Schleimsäure nur durch Waschen mit kaltem Wasser ist nicht anzurathen, weil ihr immer Zucker hartnäckig anhängen bleibt, was leicht daran erkannt werden kann, daß sie beim Erhitzen im Röhrchen sich sogleich stark bräunt, unter Entwicklung von Caramelgeruch.

Mit dem *Schleimsäureäther* $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$ hat Schridde einige Versuche ausgeführt, deren Wiederholung resp. Vervollständigung nicht ohne Interesse sein dürfte. Es gelingt nicht, den Aether durch Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol, in welchem Schleimsäure suspendirt ist, oder Erwärmen der Schleimsäure mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure darzustellen, sondern man muß den schon von

Malaguti *) angegebenen Weg einschlagen, nämlich Schleimsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmen, bis die Masse schwarz geworden ist, dann nach 12 Stunden mit Weingeist vermischen und das krystallinisch gewordene Product nach 24 Stunden durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist reinigen. — Der Schmelzpunkt liegt, wie auch Malaguti fand, bei 158° .

Beim Umkrystallisiren aus Wasser und ebenfalls aus Weingeist tritt theilweise Zersetzung ein. Die Lösung in Wasser setzt beim Kochen Schleimsäure ab. Der Weingeist löst den Aether in der Hitze reichlich und beim Erkalten krystallisirt er zum größten Theil wieder unverändert heraus; aber die von den Krystallen getrennte Mutterlauge liefert beim Verdunsten Krystalle des sauren Aethers $C_6H_9O_8(C_2H_5)$, $3H_2O$. — Dieser krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und schon unter 100° zu einer glasigen hygroscopischen Masse zusammenschmelzen. Nach dem Trocknen bei 50° hatten sie die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C	33,1	32,9
H	6,4	6,8.

Bei 95° getrocknet bis das Gewicht constant blieb, entwichen 18,0 pC. Wasser, die Formel verlangt 18,5 pC. Wasser.

Beim vorsichtigen Erhitzen einer kleinen Menge des neutralen Aethers in einer Retorte ging eine nach Weingeist riechende Flüssigkeit über; der geschmolzene bernsteingelbe Rückstand löste sich leicht in Wasser und setzte aus dieser Lösung nur Krystalle von reiner Schleimsäure ab, wie durch den Schmelzpunkt (210°) und die Analyse des Baryumsalzes bestätigt wurde. Als darauf 30 Grm. des Aethers in einem Oelbade, dessen Temperatur allmähig 240° erreichte, erhitzt

*) Ann. chim. phys. (1836) 68, 86.

wurden, konnte aus dem Destillat Wasser, Weingeist, Pyroschleimsäure und eine schon im Vacuum sich verflüchtigende, in heissem Wasser unlösliche krystallisirende Substanz isolirt werden. Der Retortenrückstand bildete eine schwarze Masse, die sich nicht in Wasser, dagegen in Sodalösung auflöste und aus letzterer von Säuren wieder in schwarzen humusartigen Flocken gefällt wurde.

Die bei trockener Destillation der Schleimsäure auftretenden Producte sind von Dr. W. Rohde genauer studirt worden. — Die Schleimsäure bläht sich beim Erhitzen stark auf und steigt leicht über, weshalb diese Operation in einer nur höchstens zu $\frac{1}{6}$ gefüllten Retorte vorgenommen und die Temperatur sehr langsam erhöht werden mufs. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 30 Grm. Schleimsäure auf einmal anzuwenden, welche man vier Sunden mit kleiner Gasflamme so gelinde erwärmt, dafs etwa alle zwei Minuten ein Tropfen übergeht und dann mit allmählig vergrößerter Flamme, zuletzt bis zum schwachen Glühen der (mit einem Drahtnetz umgebenen) Retorte erhitzt. Freilich nimmt die ganze Operation ungefähr acht Stunden in Anspruch, aber sie bedarf auch keiner anderen Beaufsichtigung, als dafs man während der letzten vier Stunden von Zeit zu Zeit den Gashahn etwas mehr öffnet. und das Destillat fällt so wenig gefärbt aus, dafs die Reinigung der Pyroschleimsäure und der übrigen darin vorkommenden Verbindungen nur geringe Mühe macht.

Zur Untersuchung der gasförmigen Producte wurde die Retorte mit einer tubulirten Vorlage luftdicht verbunden, an diese zur Absorption der reichlich auftretenden Kohlensäure ein mit Natronkalk gefüllter Cylinder gefügt und das nicht absorbirte Gas über Wasser aufgefangen. Dieses bestand aus Kohlenoxyd und einem mit hellleuchtender Flamme brennenden Gase.

Das vorzugsweise zu Anfang übergehende wässrige Destillat kann von den erst in erhöhter Temperatur auftretenden krystallinischen Substanzen annähernd getrennt werden, wenn man die Vorlage wechselt, sobald sich im Retortenhals ein krystallinischer Anflug zeigt. Bei der Destillation der wässrigen Flüssigkeit mit eingesenktem Thermometer blieb dieses lange auf 100° stehen, stieg darauf langsam auf 110°, und entfernte man jetzt die Flamme, so erstarrte der geringe Rückstand beim Erkalten krystallinisch. Ausser einer Spur eines gelblichen, brenzlich riechenden Oeles bestand das bis 110° Uebergegangene aus Wasser, Ameisensäure und einer krystallinischen, der Pyroschleimsäure isomerischen Verbindung. Beim Erwärmen mit kohlensaurem Blei bildete sich ameisensaures Blei, welches ohne Schwierigkeit zu reinigen und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen war. Die vom ameisensauren Blei getrennte Flüssigkeit trat beim Schütteln mit Aether an diesen die krystallisirende Verbindung ab, welche beim Verdunsten des Aethers als krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb; auch der in der Retorte gebliebene Rückstand war der Hauptsache nach diese Verbindung (Isopyroschleimsäure). Ihre genauere Beschreibung soll weiter unten gegeben werden, hier will ich nur noch erwähnen, dass sie sehr leicht löslich in Wasser ist und kohlensaure Salze langsam zersetzt, man sie deshalb aus der rohen (durch Destillation der Schleimsäure dargestellten) Pyroschleimsäure durch Ausziehen mit wenig kaltem Wasser, oder nach Digestion des gesammten Destillats mit kohlensaurem Baryum durch Ausschütteln mit Aether gewinnen kann.

Beim Erhitzen der Schleimsäure mit Phosphorchlorid und Zersetzen des gebildeten Chlorids mit Wasser wird die *Chlormuconsäure*, $C_6H_4Cl_2O_4$, erhalten, deren Abkömmlinge von Dr. Marquardt, Dr. Delbrück und mir ausführ-

licher untersucht worden sind. Zunächst mögen hier die über dieselbe Verbindung schon früher veröffentlichten Arbeiten Erwähnung finden.

Liès-Bodart *) entdeckte diese Säure 1856. Er erhitzte Schleimsäure mit Phosphorchlorid auf 160° , zerlegte den Rückstand mit Kalkwasser und gewann durch Verdunsten der heiss filtrirten Lösung das Calciumsalz; dasselbe wurde in das Bleisalz verwandelt und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden, deren Zusammensetzung er richtig ermittelte und durch Analyse des Silbersalzes bestätigte.

Bode **) erhitzte 1 Mol. Schleimsäure mit 6 Mol. Phosphorchlorid nur auf 120° , zerlegte den Rückstand mit Wasser und reinigte die als sandiges Pulver gefällte Chlormuconsäure durch Auflösen in Sodalösung, Entfärbung der Sodalösung mit Thierkohle und Fällung mit Salzsäure. Er machte ausführlichere Angaben über die freie Säure, stellte auch einige Salze dar und untersuchte namentlich ihr Verhalten gegen nascenten Wasserstoff. Sowohl mit Natriumamalgam, als auch mit Zink und Salzsäure erhielt er eine Säure $C_6H_8O_4$, welche er Muconsäure nannte und die er vergeblich durch Addition von noch 2 H in Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, überzuführen versuchte.

Wichelhaus ***) gelang es, das Chlorid der Chlormuconsäure zu isoliren. Die Schleimsäure wurde mit Phosphorchlorid erhitzt, bis ein Theil des Oxychlorids abdestillirt war, worauf beim Erkalten der Rückstand Krystalle des Chlorids absetzte, welches durch Umkrystallisiren aus trockenem Schwefelkohlenstoff in schönen grossen Krystallen von der Zusammensetzung $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ gewonnen wurde. Durch Auflösung

*) Diese Annalen **100**, 325.

) Daselbst **132, 95.

***) Daselbst **135**, 250.

des Chlorids in Weingeist und auch durch Behandlung der weingeistigen Lösung der Säure mit Salzsäuregas stellte er den in weissen Säulen krystallisirenden Aether $C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$ dar, konnte jedoch mittelst nascenten Wasserstoffs die Muconsäure nicht in Adipinsäure überführen.

Ausgehend von der Chlormuconsäure haben wir die folgenden Säuren erhalten :

$C_6H_8O_4$, Muconsäure.

$C_6H_8O_4$, Hydromuconsäure (d. i. die von Bode und Wichelhaus Muconsäure genannte Säure).

$C_6H_{10}O_4$, Adipinsäure.

$C_6H_7BrO_4$, Bromhydromuconsäure.

$C_6H_8Br_2O_4$, Dibromadipinsäure.

$C_6H_7Br_3O_4$, Tribromadipinsäure.

$C_6H_6Br_4O_4$, Tetrabromadipinsäure.

$C_6H_8O_5$, Oxyhydromuconsäure.

$C_6H_{10}O_6$, Dioxyadipinsäure.

$C_6H_{10}O_7$, Trioxyadipinsäure.

Ich muß aber schon hier bemerken, daß mit mehreren dieser Säuren nicht genug Versuche angestellt werden konnten, um ihre Eigenschaften und Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Chlormuconsäure $C_6H_4Cl_2O_4$. Sie wurde genau so dargestellt, wie es Bode (a. a. O.) beschreibt, die Ausbeute war jedoch nie 35 pC., sondern höchstens 25 pC. der angewandten Schleimsäure. Zieht man in Betracht, daß auf 1 Gewichtstheil Schleimsäure 6 Gewichtstheile Phosphorchlorid genommen werden müssen und daß dann nur $\frac{1}{4}$ der Schleimsäure an Chlormuconsäure resultirt; so leuchtet ein, daß letztere zu den kostbarsten organischen Verbindungen gehört. Diese Kostbarkeit war auch der Hauptgrund, weshalb die Untersuchung nicht rascher gefördert werden konnte und noch viele Lücken aufweist. — Die Chlormuconsäure krystallisirt in langen weissen Nadeln, löst sich sehr schwer in K_2

tem Wasser, in 19 Theilen kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Sie ist zweibasisch.

Das Verhalten der Chlormuconsäure beim Erhitzen, gegen Brom und weingeistiges Kali ist von Marquardt studirt worden.

Die Chlormuconsäure erweicht beim Erhitzen und zersetzt sich, ehe sie zum vollkommenen Schmelzen kommt, nur ein kleiner Theil sublimirt unverändert. Als sie in einem Porcellanschälchen mit übergedecktem Trichter vorsichtig erhitzt wurde, überkleidete sich die verkohlte Masse mit weissen Nadeln, welche alle Eigenschaften der Chlormuconsäure besaßen; nach der Digestion mit Wasser und Natriumamalgam wurde das Chlor bestimmt.

0,299 Grm. lieferten 0,405 Chlorsilber = 33,5 pC. Cl; die Formel verlangt 33,6 pC. Cl.

Beim Erhitzen in einer Retorte zuerst im Oelbade, zuletzt über freiem Feuer, entweichen Kohlensäure, Salzsäure, Wasser, ölförmige Stoffe und etwa 12 pC. unveränderte Chlormuconsäure und es bleibt ein der angewandten Säure gleiches Volum leichter Kohle als Rückstand.

Ein Bromadditionsproduct der Chlormuconsäure läßt sich nicht erhalten. In der Kälte und in gelinder Wärme wirkt das Brom auf die mit Wasser übergossene Säure nicht ein. In zugeschmolzenen Röhren war bei dreistündigem Erhitzen auf 100° ein Theil des Broms verschwunden, die Chlormuconsäure aber zum größten Theil unzersetzt; beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich Druck und Entwicklung von Kohlensäure. Bei vierstündigem Erhitzen mit sehr viel Brom und Wasser auf 140° wurde die Chlormuconsäure vollständig zersetzt unter Bildung von viel Kohlensäure, einer ölförmigen, flüchtigen, nach Pfeffer riechenden Verbindung und in Wasser leicht löslichen Krystallen, die bei circa 180° schmolzen. Von einer Untersuchung dieser Producte wurde abgesehen, weil die Dar-

stellung genügender Mengen mit zu grossen Schwierigkeiten verbunden war.

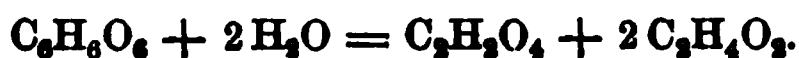
Die Chlormuconsäure wird beim Kochen mit weingeistigem Kali sehr langsam zersetzt, nach fünf Stunden konnte nur eine geringe Menge Chlor mit Silberlösung nachgewiesen werden. Als dagegen einige Decigramm mit dem weingeistigen Kali zwölf Stunden auf 170° erhitzt wurden, fällte Silberlösung nahezu die berechnete Menge Chlorsilber. Um die neben Salzsäure aus der Chlormuconsäure entstehende Säure, vielleicht $C_6H_6O_6$, kennen zu lernen, wurden grössere Quantitäten mit weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Dabei mußte die Temperatur möglichst genau zwischen 190 und 200° gehalten werden, weil beim Ueberschreiten derselben unfehlbar die heftigste Explosion eintrat und unter 190° die Menge der unzersetzt gebliebenen Chlormuconsäure sehr bedeutend war. Auch mußte ziemlich viel weingeistiges Kali genommen werden, um die aus der Chlormuconsäure entstehenden Säuren zu neutralisiren. Fehlte es an Kali, reagierte also der Röhreninhalt nach beendigter Reaction sauer, so zeigte sich beim Oeffnen der Röhren ein starker Druck und es entwickelte sich ein mit blauer Flamme brennendes Gas (Kohlenoxyd?), während bei genügender Menge des Kali's der Druck nur sehr gering war.

Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade vom Weingeist befreit, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, um die unverändert gebliebene Chlormuconsäure zu fällen, und das Filtrat dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten Oxalsäure, deren Identität durch die Elementaranalyse und die bekannten Reactionen festgestellt wurde.

Aufser Oxalsäure wird bei dieser Reaction noch Essigsäure gebildet. Zu ihrer Isolirung wurde der Röhreninhalt mit absolutem Alkohol gemischt und Kohlensäure eingeleitet,

die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit eingedampft, die zurückbleibende, aus Chlornatrium und essigsaurem Natrium bestehende Krystallmasse nochmals mit absolutem Alkohol behandelt und der jetzt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand mit wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat zeigte den Geruch und alle Eigenschaften der Essigsäure; um vollkommen sicher zu sein, wurden noch das Silbersalz und Baryumsalz dargestellt und in ersterem der Silbergehalt, in letzterem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Baryumgehalt ermittelt; die gefundenen Zahlen zeigten mit den für essigsaures Silber und essigsaures Baryum berechneten vollkommene Uebereinstimmung.

Bei Zersetzung der Chlormuconsäure mit weingeistigem Kali wird also das Chlor in Form von Chlorwasserstoff herausgenommen; aber die Säure, welche normal entstehen müßte, nämlich $C_6H_8O_6$, spaltet sich unter Einfluß des Kali's und der hohen Temperatur in Oxalsäure und Essigsäure:



Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. — Sie wurde schon von Bode und Wichelhaus aus der Chlormuconsäure dargestellt, aber Muconsäure genannt, während sie in dieser Abhandlung als Hydromuconsäure aufgeführt und der Name Muconsäure einer $2H$ weniger enthaltenden Säure beigelegt werden soll. — Zu ihrer Darstellung wird Chlormuconsäure mit Wasser übergossen, Natriumamalgam in kleinen Portionen zugefügt, nach beendigter Reaction mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein kleines Volum eingedampft, wobei die größte Menge Glaubersalz herauskrystallisirt; die noch heiß abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert, nach 24 Stunden die ausgeschiedene Hydromuconsäure abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und durch Schütteln mit Aether der Rest der Hydromuconsäure ausgezogen. Es ist darauf zu achten, daß der Aether frei von Weingeist ist, widrigen-

falls sich viel Hydromuconsäureäther, eine angenehm nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit, bildet, welcher nur langsam durch Kochen mit weingeistigem Kali zersetzt wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist die Hydromuconsäure rein. — Sie besteht aus langen weissen Nadeln, die leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich sind und bei 195° schmelzen. Die Säure ist zweibasisch.

Dieses Verfahren zur Darstellung der Hydromuconsäure ist mit geringen Modificationen das von Bode angegebene, die angeführten Eigenschaften sind ebenfalls der Abhandlung dieses Chemikers entnommen und stimmen mit unseren gelegentlich gemachten Beobachtungen überein. Nur der Angabe muß bestimmt widersprochen werden, daß (nach Bode und Wichelhaus) die Hydromuconsäure durch Aufnahme von Wasserstoff in Adipinsäure nicht übergeführt werden könne. Marquardt *) hat auf diese Weise die Adipinsäure dargestellt.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$. — Die Hydromuconsäure wurde in einem Kolben mit wenig Wasser übergossen und eine grofse Menge Natriumamalgam auf einmal hinzugesetzt; die Reaction trat sogleich unter starker Wärmeentwicklung ein. Sobald eine Erwärmung auf Zusatz neuer Quantitäten des Natriumamalgams nicht mehr bemerkbar war, wurde einige Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen, die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit weingeistfreiem Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs beim Abdestilliren die Adipinsäure in federförmig gruppirten Nadeln, die auch aus weingeistiger Lösung in deutlichen Krystallen gewonnen wurde, aus heifser wässeriger Lösung aber nur

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 385.

warzenförmig sich abschied. Der Schmelzpunkt lag zwischen 148 und 149°.

1. 0,3455 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,626 Kohlensäure und 0,201 Wasser.
2. 0,2945 Grm. sublimirt lieferten 0,531 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_8H_{10}O_4$		1.	2.
C	72	49,31	49,4	49,2
H	10	6,85	6,5	6,9
O	64	43,84	—	—
	146	100,00.		

Zur Vergleichung wurde nach Wislicenus die Adipinsäure aus β -Jodpropionsäure und molecularem Silber dargestellt *) und bei sorgfältigster Vergleichung kein Unterschied zwischen beiden nach verschiedenen Methoden dargestellten Adipinsäuren gefunden.

Schon Crum-Brown **) hat aus der Schleimsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° Adipinsäure erhalten, deren Schmelzpunkt er freilich bei 145° fand, was sehr wahrscheinlich nur einer Verunreinigung der Säure zuzuschreiben ist.

Das Verhalten der Hydromuconsäure gegen Brom haben Marquardt, später ich und Delbrück untersucht. Ersterer liefs das Brom bei Gegenwart von Wasser auf die Hydromuconsäure einwirken und erhielt dabei verschiedene schwer zu reinigende Producte, weshalb seine Angaben noch in vielen Fällen der Bestätigung bedürfen; Delbrück und ich liefsen

*) Diese Annalen **149**, 220. — Zum Gelingen der Operation ist es erforderlich, daß die β -Jodpropionsäure und das Silber *vollkommen* trocken sind und daß man bedeutend mehr Silber als die berechnete Menge anwendet, wenn nicht ein Theil der β -Jodpropionsäure der Zersetzung sich entziehen soll.

) Diese Annalen **125, 20.

das Brom zu der in Eisessig gelösten Hydromuconsäure treten und bekamen dabei die eine Verbindung $C_6H_8Br_2O_4$, Dibromadipinsäure, sogleich fast vollkommen rein.

Es folgen hier zunächst die Versuche Marquardt's.

Bromhydromuconsäure, $C_6H_7BrO_4$, H_2O . — Zu 1 Mol. in heissem Wasser gelöster Hydromuconsäure wurde in kleinen Portionen 1 Mol. Brom gesetzt. Das Brom verschwand rasch und beim Erhalten setzten sich weisse glänzende harte Prismen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 183° schmolzen, dabei aber im Capillarröhrchen sich in die Höhe zogen und schwärzten. Sie waren schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich, ihre wässerige Lösung zersetzte sich beim Abdampfen im Wasserbade unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Etwas über 100° verlor die trockene Säure das Krystallwasser, aber gleichzeitig trat schon tiefer gehende Zersetzung ein, weshalb eine Krystallwasserbestimmung unbrauchbare Resultate gab. Aus der heissen wässerigen Lösung fällte Silberlösung das Brom vollständig.

0,303 Grm. bei 95° getrocknet in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung lieferten auf Zusatz von salpetersaurem Silber 0,236 Bromsilber = 33,1 pC. Brom; die Formel $C_6H_7BrO_4$, H_2O verlangt 33,2 pC. Brom.

Beim Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd (1 Mol.) in eine wässerige Lösung der Bromhydromuconsäure (2 Mol.) schied sich sogleich alles Brom als Bromsilber ab, aus dem Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eine Spur in Lösung gegangenes Silber gefällt und darauf eingedampft. Die gebildete Säure, *Oxyhydromuconsäure*, $C_6H_8O_6$, krystallisirte sehr schwer, erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure setzten sich aus der weit eingedampften Lösung einige glänzende Blättchen ab, die bei 220° noch nicht schmolzen, aber dabei durch Wasserabgabe undurchsichtig wurden, und auf dem Platinblech ohne Rückstand sich verflüchtigten.

Die Säure löste sich auch in Weingeist und Aether leicht. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung wurde von den meisten Metallsalzen nicht gefällt, nur mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber entstanden Niederschläge, der Silberniederschlag schwärzte sich schnell. Die Lösung des Baryumsalzes blieb auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in der Kälte klar, schied beim Kochen gelblichgrüne Flocken ab, die beim Erkalten nur zum Theil sich wieder lösten.

Da die freie Säure zur Analyse ungeeignet war, wurde das Baryumsalz durch Neutralisation mit Barytwasser dargestellt und aus der concentrirten Lösung, welche geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, mit absolutem Alkohol ausgefällt. — Das *Baryumsalz* war ein weißes krystallinisches Pulver, welches bei 105° 9 pC. Krystallwasser verlor und sich dabei bedeutend aufblähte und gelblich färbte.

0,212 Grm. bei 105° getrocknet lieferten 0,164 schwefelsaures Baryum.

0,246 Grm. bei 105° getrocknet lieferten 0,219 Kohlensäure und 0,0585 Wasser.

Giebt man dem über Schwefelsäure getrockneten Salze die Formel $C_6H_6O_5Ba, 2H_2O$ und nimmt an, dafs es bei 105° in $2(C_6H_6O_5Ba), H_2O$ übergeht, so müfste es 8,1 pC. Krystallwasser verlieren, gefunden wurden 9 pC.

	Berechnet $2(C_6H_6O_5Ba), H_2O$		Gefunden
C	144	23,7	24,2
H	14	2,3	2,6
O	176	28,9	—
Ba	274	45,1	45,3
	608	100,0.	

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$. — Aus der Mutterlauge der Bromhydromuconsäure krystallisirten nach einigen Tagen bei 115 bis 122° schmelzende Nadeln, die schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° sich zersetzten und 48,8 pC. Brom enthielten. Dibromadipinsäure verlangt 52,6 pC. Brom, es ist

deshalb nicht unwahrscheinlich, daß hier diese Säure mit noch etwas Bromhydromuconsäure verunreinigt vorlag. — Um die gesuchte Säure in größerer Menge zu gewinnen, wurde in eine heiß gesättigte Auflösung von 1 Mol. Hydromuconsäure 1 Mol. Brom in der Art hinzugebracht, daß es aus einem Glasrohr, dessen mit sehr enger Oeffnung versehene Spitze bis mitten in die Flüssigkeit tauchte, ausfloß; die Farbe des Broms verschwand sogleich und Auftreten von Bromwasserstoffdämpfen wurde nicht beobachtet. Aber aus der concentrirten Flüssigkeit setzten sich keine Krystalle ab und bei noch weiter getriebener Concentration trat Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein.

Daß diese Lösung eine gebromte Säure von der angenommenen Zusammensetzung enthielt, wurde durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd und Barytwasser bewiesen, wobei

die *Dioxyadipinsäure*, $C_6H_{10}O_6$, entstand. Auf Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd wurde sogleich alles Brom als Bromsilber gefällt und das mit Salzsäure von etwas aufgelöstem Silber befreite Filtrat hinterließ beim Verdunsten die Säure als nicht krystallisirenden Syrup, der auch in Weingeist und Aether löslich war.

Das *Baryumsalz* der Dioxyadipinsäure entstand beim Kochen der Dibromadipinsäure mit Barytwasser, von welchem beim Eintritt saurer Reaction so lange neue Portionen hinzugefügt wurden, bis auch nach längerem Kochen die Flüssigkeit alkalisch blieb. Nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde das Filtrat im Wasserbade concentrirt, und weil das Salz geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, absoluter Alkohol zugesetzt, der ein Gemenge von dioxyadipinsaurem Baryum und Brombaryum fällte. Eine Trennung beider Salze wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol bewirkt, in welchem das Brombaryum gelöst blieb. — Das Baryumsalz ist

ein weisses krystallinisches Pulver, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt, bis 150° erhitzt die Hälfte des Krystallwassers verliert, bei 160° anfängt sich zu zersetzen und gelb zu färben. Mit Silberlösung und Bleizucker giebt die Lösung Niederschläge, mit essigsaurem Kupfer scheiden sich erst beim Kochen hellblaue Flocken aus, die beim Erkalten zum Theil wieder verschwinden.

1. 0,5105 Grm. bei 100° getrocknet verloren bei 150° 0,046 = 9,1 pC. Wasser.
2. 0,201 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,122 schwefelsaures Baryum.
3. 0,1475 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,1055 Kohlensäure und 0,046 Wasser.

Das bei 100° getrocknete Salz ist zusammengesetzt $C_6H_8O_6Ba, 4H_2O$.

	Berechnet	Gefunden 1. u. 2.
Baryum	35,6	35,7
Wasser	9,3	9,1.

Das bei 150° getrocknete Salz ist zusammengesetzt $C_6H_8O_6Ba, 2H_2O$.

	Berechnet		Gefunden 3.
C	72	20,6	19,5
H	12	3,4	3,4
O	128	36,8	—
Ba	137	39,2	—
	349	100,0.	

Eine Dibromadipinsäure haben Gal und Gay-Lussac*) durch Erhitzen der Adipinsäure mit Brom auf 170° als pulverige, campherartig riechende Masse erhalten, welche beim Erhitzen mit Wasser in Bromwasserstoffsäure und eine mit der Dioxyadipinsäure isomerische Säure, die *Adipoweinsäure*, sich umsetzt. Ob diese beiden Säuren mit den hier beschriebenen identisch sind, kann nicht entschieden werden; die

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 410.

Adipoweinsäure, welche in gut ausgebildeten Blättern krystallisiert und in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem ist, scheint jedoch zu sehr von der Dioxyadipinsäure abzuweichen, als dafs die mangelnde Uebereinstimmung einer Verunreinigung der letzteren zugeschrieben werden könnte. — Noch eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8Br_2O_4$, aber mit ganz anderen Eigenschaften als Marquardt's Dibromadipinsäure, haben Delbrück und ich aus der Hydromuconsäure dargestellt (siehe unten).

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$. — Zu der auf dem Dampfbade erwärmten Lösung der Hydromuconsäure wurde nach und nach Brom gefügt, bis keine Absorption mehr stattfand. Am Boden schied sich ein farbloses Oel ab, das in der Kälte dickflüssig und geruchlos war, in der Wärme sich verflüchtigte und einen pfefferähnlichen Geruch verbreitete. Die abgegossene wässerige Lösung setzte nach 24 Stunden Krystalle der Tribromadipinsäure ab, die Mutterlauge aber zersetzte sich bei weiterem Eindampfen und nahm dabei unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Bromwasserstoff eine tief gelbrothe Färbung an. — Die Tribromadipinsäure bestand aus kleinen weissen Nadeln, die bei 177 bis 180° ohne Zersetzung schmolzen, jedoch bei längerem Erhitzen auf 95° sich schwach gelb färbten.

0,4735 Grm. bei 95° getrocknet lieferten 0,682 Bromsilber.

	Berechnet	
◆	$C_6H_7Br_3O_4$	Gefunden
Brom	62,6	61,3.

Die *Trioxiadipinsäure*, $C_6H_{10}O_7$, wurde aus dieser Bromverbindung auf gleiche Weise erhalten, wie die Dioxysäure aus der Dibromadipinsäure, nämlich zunächst das Baryumsalz durch Kochen mit Barytwasser, Fällung mit absolutem Alkohol und Trennung vom Brombaryum durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist. — Das *Baryumsalz*

ist ein weißes leichtes Pulver, das nicht ganz unlöslich in Weingeist ist; in Wasser löst es sich sehr leicht und bleibt beim Verdunsten als amorphe durchsichtige Masse, in der sich beim Stehen Andeutungen zur Krystallisation zeigen. Die concentrirte Lösung giebt mit Bleizucker einen weißen Niederschlag, einen gleichen mit Silberlösung, welcher sich aber sehr leicht schwärzt, mit Eisenchlorid eine röthlichgelbe Fällung; nach Zusatz von essigsaurem Kupfer scheiden sich erst beim Kochen grüne Flocken ab, die beim Erkalten vollständig wieder verschwinden. Das mit Alkohol gefällte Salz bläht sich bei 100° bedeutend auf unter Verlust von Krystallwasser, färbt sich dabei gelblich und läßt beim Uebergießen mit Wasser einige Flocken ungelöst. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure kann es dagegen auf 100° erhitzt werden, ohne dafs diese Erscheinungen eintreten.

Es verliert bei 100° 3,8 pC. Wasser; 0,316 Grm. lieferten 0,215 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden
	$4(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ba}), 3\text{H}_2\text{O}$	
Wasser	3,9	3,8
Baryum	40,0	40,0.

Zur Elementaranalyse wurde das Salz nur bei 85° getrocknet.

0,3445 Grm. lieferten 0,269 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

0,354 Grm. lieferten 0,2459 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
	$2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ba}), \text{H}_2\text{O}$		
C	144	21,3	21,3
H	18	2,7	2,9
O	240	35,5	—
Ba	274	40,5	40,8
	676	100,0.	

Die mit Schwefelsäure aus dem Baryumsalz in Freiheit gesetzte Trioxyadipinsäure war leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Beim Vermischen ihrer concen-

trirten wässerigen Lösung mit Weingeist und Benzol setzten sich beim langsamen Verdunsten prismatische Krystalle ab, die auf Platinblech mit leuchtender Flamme und Hinterlassung von etwas Kohle verbrannten. Die weingeistige Lösung färbte sich beim Verdunsten roth, ohne Krystalle zu liefern, die wässerige Lösung wurde beim Abdampfen im Wasserbade gelbbraun und färbte die Haut intensiv gelb. — Silberlösung brachte in der wässerigen Lösung der Säure einen Niederschlag hervor.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$, wurde in sehr geringer Menge bei 7 stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Hydromuconsäure und 3 Mol. Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren gewonnen. Die Röhren, in welchen nach dem Erkalten die Tetrabromadipinsäure herauskrystallisirt war, entwickelten beim Oeffnen mit Heftigkeit Kohlensäure und die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser das schon mehreremal beobachtete scharf riechende Oel ab. — Die Tetrabromadipinsäure löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, zersetzt sich aber bei anhaltendem Kochen mit Weingeist unter Bildung einer flüchtigen, ätherartig riechenden Verbindung; sie schmilzt bei 210 bis 211° unter Schwärzung und verbrennt auf dem Platinblech ohne Rückstand. In der wässerigen Lösung bringt salpetersaures Silber keinen Niederschlag hervor und nach Zusatz von Salpetersäure entsteht beim Kochen nur eine geringe Trübung von Bromsilber; auch Natriumamalgam wirkt auf die weingeistige Lösung nur träge ein.

0,300 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,4965 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
	$C_6H_6Br_4O_4$	
Brom	69,3	70,4.

Um die Zersetzung der Tetrabromadipinsäure mit Barytwasser zu studiren fehlte es an Material, nur das wurde con-

statirt, daß sie auch bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser wenig zersetzt wird und unter den Zersetzungsproducten Schleimsäure ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$) nicht enthalten ist.

Eine *Dibromadipinsäure*, die von der oben beschriebenen abweicht, habe ich bei der Behandlung der Lösung der Hydromuconsäure in Eisessig mit Brom erhalten. — Die concentrirte noch warme Lösung von 1 Mol. Hydromuconsäure in Eisessig wurde unter Umschütteln mit 1 Mol. Brom vermischt. Die Farbe des Broms verschwand ziemlich schnell unter geringer Erwärmung und nach 24 Stunden hatten sich feste weisse Krystallkrusten der Säure abgesetzt. Wird mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure angewandt, so bildet sich doch nur dieselbe Verbindung; bei einem Versuch, bei welchem die doppelte Menge Brom genommen wurde, war nach 24 Stunden die Flüssigkeit von freiem Brom noch intensiv roth gefärbt und die abgeschiedenen Krystalle waren nur Dibromadipinsäure. Von der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit wurde der größte Theil des Eisessigs durch Destillation entfernt und aus dem Rückstande mit Wasser noch mehr Dibromadipinsäure gefällt. Die letzte wässerige Mutterlauge zersetzte sich beim Eindampfen unter Bromwasserstoffentwicklung.

Diese Dibromadipinsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heißem Wasser rein. Sie bildet kleine weisse, warzig vereinigte Nadeln, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser. Im Haarröhrchen erhitzt schmilzt sie bei 190° und zersetzt sich bei derselben Temperatur unter plötzlichem Aufkochen und Braunfärbung. Es wurde übrigens bei Krystallen von anderer Darstellung der Schmelzpunkt schon bei 175° und das plötzliche Aufkochen bei 185° beobachtet. — Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen starken Niederschlag

von Bromsilber, jedoch wird das Brom auch bei längerem Kochen nicht vollständig gefäht.

Zur Brombestimmung wurde die Säure nur bei 100° getrocknet, weil sie sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 125° schon stark braun gefärbt hatte.

0,580 Grm. lieferten 0,711 Bromsilber = 52,2 pC. Brom. Die Formel $C_6H_8Br_2O_4$ verlangt 52,6 pC. Brom.

Das *Baryumsalz* wurde durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser in der Kälte und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum als undeutlich krystallinische Masse erhalten.

0,985 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,501 schwefelsaures Baryum und 0,809 Bromsilber.

	Berechnet $C_6H_8Br_2O_4Ba, H_2O$	Gefunden
Baryum	29,9	29,9
Brom	35,0	34,9.

Um die Zersetzung der Säure beim Schmelzen zu studiren, wurden einige Gramm in einer Retorte im Oelbade auf 190 bis 200° erhitzt. Es entwickelte sich viel Bromwasserstoff und in geringer Menge ein gelbes Oel, in der Retorte blieb ein harter schwarzer, in heißem Wasser unlöslicher Rückstand, der wenig zur weiteren Untersuchung einlud.

Es wurde ferner die Säure mit Wasser zwei Stunden auf 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich Kohlensäure mit Heftigkeit, die schwach gelbliche Lösung entwickelte beim Abdampfen reichlich Bromwasserstoff und den Geruch nach Caramel und hinterliefs eine braune, syrupartige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. — Auch dieser Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam entstand Hydromuconsäure, welche aus der vom Quecksilber abgegossenen alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisirt wurde. Aussehen, Schmelz-

punkt und die durch Verbrennung ermittelte Zusammensetzung stimmten genau zu dieser Säure.

Aus der wässerigen Lösung der Dibromadipinsäure wird durch feuchtes Silberoxyd sogleich alles Brom gefällt und das Filtrat liefert beim Abdampfen die Muconsäure :



Von Ador *) ist aus Hydromuconsäure und Brom bei Gegenwart von Wasser eine Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$ dargestellt, welche wahrscheinlich mit der eben beschriebenen zusammenfällt. Sie soll bei 205° unter Zersetzung schmelzen, bei zweistündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° eine noch bromhaltige, in langen feinen Nadeln krystallisirende und bei 280° noch nicht schmelzende, bei sehr langem Erhitzen mit Wasser eine bromfreie, außerordentlich leicht lösliche Säure liefern.

Muconsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$. — Wir haben dieser Säure den Namen Muconsäure beigelegt, um an die von Kekulé entdeckte Aconsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, zu erinnern, mit welcher sie wahrscheinlich homolog ist. — In die heisse wässerige Lösung der Dibromadipinsäure wird so lange Silberoxyd eingetragen, als die braunschwarze Farbe desselben noch verschwindet, dann filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und im Wasserbade concentrirt. Zuweilen bald nach dem Erkalten, in der Regel aber erst bei längerem Stehen, setzt sich die Muconsäure in grossen Krystallen ab, die oft sogleich vollkommen rein sind. Aus der Mutterlauge werden durch Eindampfen und Stehenlassen noch mehrere Krystallisationen gewonnen, die aber zuletzt immer mehr gefärbt erscheinen und durch rasches Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden müssen. — Bei einem quantitativ

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 627.

ausgeführten Versuch gaben 300 Grm. Schleimsäure schliesslich 16 Grm. Muconsäure.

Die Muconsäure bildet grosse farblose flächenreiche Krystalle, die dem monoklinen System anzugehören scheinen und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt in der Regel etwas über 100° , er wurde jedoch bei einigen Krystallisationen niedriger, bei anderen höher liegend (bei 125°) gefunden, ohne dass damit Abweichungen in der Krystallform oder Zusammensetzung verbunden waren.

0,312 Grm., bei 100 bis 105° schmelzend, lieferten 0,576 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

	Berechnet $C_6H_8O_4$		Gefunden
C	72	50,7	50,4
H	6	4,2	4,5
O	64	45,1	—
	142	100,0.	

Die Muconsäure ist einbasisch. Nach der Neutralisation mit Barytwasser schieden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure warzige Krystalle ab, die sich in Wasser sehr leicht lösten und von Weingeist aus der Lösung gefällt wurden.

0,638 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,302 schwefelsaures Baryum = 27,7 pC. Ba. Die Formel $(C_6H_8O_4)_2Ba, 4H_2O$ verlangt 27,9 pC. Ba.

Zur Neutralisation von 0,2225 Grm. Muconsäure mit titrirter Natronlauge wurde ein Volum verbraucht, welches 0,03537 Grm. Natrium enthielt, also 15,9 pC. Natrium; die einbasische Muconsäure verlangt zur Neutralisation 16,2 pC. Natrium. Die Lösung des Natriumsalzes hinterlässt beim Eindampfen einen nicht krystallisirenden Syrup. Die Lösung des Ammoniumsalzes nimmt beim Abdampfen rasch saure Reaction an. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Kupfervitriol keinen, mit Silberlösung einen weissen käsigen Niederschlag, der aber selbst im Dunkeln sich schnell schwärzt.

Beim Erwärmen der weingeistigen Säurelösung mit Salzsäure scheint kein Aether zu entstehen.

Die wässerige Lösung der Säure mit Brom vermischt erwärmte sich nicht und nach 24 Stunden war die Farbe des Broms noch nicht verschwunden; beim Verdunsten im Wasserbade trat Zersetzung unter Braunfärbung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein.

Erhitzt man Muconsäure auf 100° oder etwas darüber bis zum Schmelzen und erhält sie längere Zeit bei dieser Temperatur, so tritt Kohlensäureentwicklung ein und der Rückstand färbt sich immer dunkler. Ein Versuch, die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, gab kein Resultat, weil der Endpunkt der Reaction nicht zu fixiren war.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Muconsäure äußerst leicht zersetzbar ist, aber von allen Zersetzungen konnte wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Säure nur eine, die beim Kochen mit Barytwasser eintretende, weiter verfolgt werden.

Diese Untersuchung ist von Delbrück ausgeführt.

Beim Kochen der Muconsäure mit Barytwasser entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine vierte Säure, deren Zusammensetzung noch nicht feststeht. — Das Erhitzen der Muconsäure mit dem Barytwasser wurde entweder in zugeschmolzenen Röhren oder in Kolben mit aufgesetztem Bunsen'schen Caoutchoucventil ausgeführt und wurde so lange (mehrere Stunden) fortgesetzt, als sich noch kohlen-saures Baryum abschied. Bei zwei Versuchen wurde die im Niederschlage enthaltene Kohlensäure quantitativ bestimmt und 9,9 und 10,5 pC. gefunden; dem kohlen-sauren Baryum waren noch sehr geringe Mengen eines schwer löslichen organisch-sauren Baryumsalzes beigemengt.

Die vom Baryumniederschlage getrennte Flüssigkeit wurde genau mit Schwefelsäure ausgefällt und destillirt. Das Destillat

bestand aus verdünnter Essigsäure, die durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz verwandelt zwei Krystallisationen mit 64,64 und 64,60 pC. Silber lieferte; das essigsaure Silber verlangt 64,66 pC. Silber.

Die durch Destillation von der Essigsäure befreite und im Wasserbade concentrirte Flüssigkeit setzte Krystalle von Bernsteinsäure ab und hinterließ eine nicht krystallisirende syrupförmige Mutterlauge. Die Bernsteinsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 180 bis 182° und gab mit Silberlösung, Eisenchlorid, Bleizucker u. s. w. die bekannten Reactionen.

0,248 Grm. lieferten 0,3685 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

	Berechnet $C_4H_6O_4$		Gefunden
C	48	40,6	40,5
H	6	5,1	5,1
O	64	54,3	—
	118	100,0	

Die letzte Mutterlauge, aus welcher die Krystalle der Bernsteinsäure sich abgesetzt hatten, die aber sicher noch von dieser Säure aufgelöst enthielt, war syrupförmig, reagirte sauer, löste sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und lieferte leicht lösliche, nicht krystallisirende Salze. Nur mit Silberlösung entstand nach der Neutralisation ein käsiger Niederschlag, der im Dunkeln weiß blieb, am Lichte sich schwärzte.

Es wurde versucht, durch partielle Fällung mit Silberlösung eine Trennung des bernsteinsauren Silbers von dem Silbersalze der neuen Säure zu bewirken, aber die Analysen der Niederschläge gaben Zahlen, die nicht unter einander übereinstimmten und auch zu keiner einfachen Formel führten *).

*) Es wurde gefunden

C	23,4	bis	24,3
H	2,7	"	2,9
Ag	51,8	"	52,9

einmal

C	26,9
H	3,2
Ag	49,0,

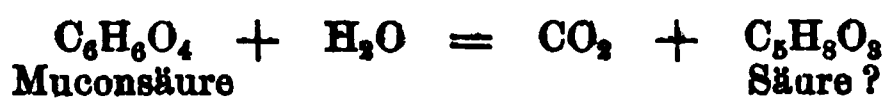
entsprechend der Formel $C_5H_7O_3Ag$.

Ein letzter Versuch, zu dessen Wiederholung leider das Material fehlte, schien bessere Resultate zu versprechen. Es wurde die mit Ammoniak neutralisirte Säure mit Eisenchlorid ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelammonium vom überschüssigen Eisen befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der in Wasser leicht löslich war und dessen sehr concentrirte wässerige Lösung zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese Krystalle schmolzen bei 175° , waren aber nicht Bernsteinsäure, wie aus der leichten Löslichkeit in Wasser und der Zusammensetzung des Silberniederschlags hervorgeht, in welchem nur 54,7 pC. Ag gefunden wurden, während das bernsteinsaure Silber 65 pC. Ag verlangt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der Zersetzung der Muconsäure mit Barytwasser zwei Metamorphosen neben einander verlaufen, die eine :



Die andere :



Die Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ wäre die in der letzten syrupförmigen Mutterlauge vorkommende, und in der That wurde einmal ein Silbersalz erhalten (siehe Anm. S. 277), welches zu dieser Formel führt.

II. *Pyroschleimsäure*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$.

Um das vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung dieser Säure sowohl aus der Schleimsäure, als auch aus dem Furfurol zu ermitteln, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt.

Die Destillation der Schleimsäure läßt sich zwar sehr bequem ausführen und die Pyroschleimsäure ist bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmafsregeln auch leicht zu reini-

gen; aber die Ausbeute ist so gering, daß diese Methode zur Darstellung größerer Mengen Pyroschleimsäure nicht empfohlen werden kann.

Aus dem Furfurol entsteht bekanntlich die Pyroschleimsäure beim Erhitzen mit Silberoxyd *) und auch beim Vermischen mit weingeistigem Kali **). Nach Versuchen von Dr. Lessing beträgt die Ausbeute bei Anwendung des Silberoxyds etwa 14 pC., bei Anwendung des weingeistigen Kali's dagegen bis 33 pC. des Furfurols.

Das Furfurol wurde nach Schwanert's Vorschrift (a. a. O.) aus Kleie mit Schwefelsäure dargestellt und aus 25 Kilogrm. Kleie 900 Grm. reines Furfurol gewonnen. Die zur Zersetzung benutzte Lösung des weingeistigen Kali's muß mittlere Concentration besitzen. Man probirt sie, indem etwa 5 Grm. in einem Kölbchen mit dem gleichen Volum Furfurol vermischt werden. Bei richtiger Concentration erwärmt sich die Mischung sogleich stark und setzt nach einigen Minuten Blättchen von pyroschleimsaurem Kalium in solcher Menge ab, daß die Masse erstarrt; ist sie zu concentrirt, so tritt so heftige Reaction ein, daß ein Theil der Mischung aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird; ist sie zu verdünnt, so ist die Erwärmung unbedeutend und die Abscheidung des pyroschleimsauren Kaliums erfolgt sehr langsam. Damit die Erhitzung nicht zu stark wird, darf man auch nicht mehr als höchstens 25 Grm. Furfurol auf einmal mit dem gleichen Vol. der Kalilösung vermischen. Nach einigen Stunden, wenn vollständige Erkaltung eingetreten ist, schüttelt man zur Entfernung des Furfuralkohols so lange mit erneuten Mengen Aether, bis die Blättchen des pyroschleimsauren Kaliums nur noch schwach gelb gefärbt sind, löst diese in wenig Wasser,

*) Schwanert, diese Annalen **116**, 257.

) Ulrich, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1860, 269; Schmelz und Beilstein, diese Annalen Suppl. **3, 275.

filtrirt von etwas ungelöst bleibendem Harz ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Nach 24 Stunden hat sich eine grofse Menge Pyroschleimsäure abgeschieden, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird; die in der Chlorkalium enthaltenden Mutterlauge noch befindliche Pyroschleimsäure wird am vortheilhaftesten durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Der mit Aether ausgezogene Furfuralkohol ist noch mit Furfurol gemengt, welches sich der Einwirkung des weingeistigen Kali's entzogen hat. Man destillirt zuerst im Wasserbade den Aether ab, vermischt darauf den Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser und destillirt so lange über freiem Feuer, als das Destillat auf Zusatz von Ammoniak durch Ausscheidung von Furfuramid sich noch trübt. — Auf welche Weise der im Rückstand bleibende Furfuralkohol zu reinigen ist, soll später beschrieben werden.

Die Pyroschleimsäure wird beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140° vollständig in eine schwarze theerige Masse verwandelt; *Wichelhaus**) erhielt dasselbe Resultat.

Bei der Behandlung der Pyroschleimsäure mit Phosphorchlorid (vgl. *Wichelhaus a. a. O.*) erhielt *Rohde* wenig erfreuliche Resultate. Bei der Destillation gleicher Mol. beider Verbindungen ging bis 170° eine klare, aus Phosphoroxychlorid und Pyroschleimsäurechlorür bestehende Flüssigkeit über. Diese wurde nochmals mit Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren vier Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen mit Eis zeigte sich beim Oeffnen der Röhren nur geringer Druck; bei der Destillation des Inhaltes entwickelte sich viel Chlorwasserstoff, bis 120° ging ein Gemenge von Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid über, dann stieg das Thermo-

*) Diese *Annalen* **153**, 274.

meter langsam auf 250°, bei welcher Temperatur noch ein bedeutender verkohlter Rückstand in der Retorte blieb. Das zwischen 120 und 250° aufgefangene Destillat war ein gelbliches Oel, welches bei fractionirter Destillation, wobei aber wieder starke Zersetzung stattfand, die Hauptmenge zwischen 195 und 245° lieferte. An eine Isolirung bestimmter Verbindungen war nicht zu denken, es wurden nur einige Chlorbestimmungen ausgeführt, welche, z. B.

für das zwischen 195 bis 205° Uebergehende 39,3 pC. Cl,

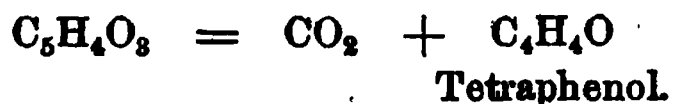
für das zwischen 205 bis 220° Uebergehende 45,3 pC. Cl,

für das zwischen 220 bis 235° Uebergehende 55,0 pC. Cl,

für das zwischen 235 bis 245° Uebergehende 61,4 pC. Cl

ergaben.

Nach Rohde's Versuchen *) zerlegt sich die Pyroschleimsäure bei der Destillation mit stärkeren Basen nach der Gleichung :.



Das pyroschleimsaure Baryum gemengt mit etwas Natronkalk wurde in einer Retorte erhitzt, die mit einer tubulirten Vorlage, drei U-Röhren und einem Varrentrapp-Will'schen Apparat luftdicht verbunden war; die tubulirte Vorlage wurde mit Eis, die drei U-Röhren mit Kochsalz und Schnee gekühlt und der Varrentrapp-Will'sche Apparat mit Wasser und wenig Brom gefüllt. Das Destillat bestand aus wenig Wasser und einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die sich zum größten Theil zwar in den U-Röhren verdichtete, trotz der starken Abkühlung aber auch in den Varrentrapp-Will'schen Apparat gelangte und hier mit dem Brom zu einem braunen Harz sich vereinigte. Die in den U-Röhren angesammelte Flüssigkeit wurde mit Chlorcalcium entwässert und nochmals aus einer kleinen Retorte rectificirt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 90.

Das *Tetraphenol*, C_4H_4O , ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 32° siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell verdunstet, weshalb bei allen Destillationen die Vorlagen mit gut wirkenden Kältemischungen umgeben sein müssen. Läßt man am Glasstabe einen Tropfen verdunsten, so krystallisirt ein Theil; das in einem Röhrchen befindliche Tetraphenol zeigte jedoch nur an den Wänden Anfänge der Krystallisation, als es in eine aus Schnee und salpetersaurem Ammonium bereitete Kältemischung gestellt wurde. — In Wasser ist es nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz waren bei der Elementaranalyse besondere Vorsichtsmafsregeln erforderlich. Sie wurde in einem langen, an beiden Enden offenen Verbrennungsrohr ausgeführt, durch welches während der Verbrennung ein langsamer Strom von Sauerstoff und atmosphärischer Luft geleitet wurde. Der Theil des Rohres, in welchem sich das Kügelchen mit Tetraphenol befand, war zu Anfang mit einer Kältemischung umgeben, die erst als das Kupferoxyd vollständig glühte entfernt wurde.

0,3595 Grm. lieferten 0,925 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

	Berechnet C_4H_4O		Gefunden
C	48	70,5	70,2
H	4	5,9	6,0
O	16	23,6	—
	68	100,0.	

Das Tetraphenol wird von Alkalien nicht verändert, giebt in weingeistiger Lösung mit Bleizucker und Silberlösung auch nach Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid keine Färbung, entwickelt mit Natrium oder Kalium nicht Wasserstoff, wird auch nicht verändert, wenn in die ätherische, Natriumstücke enthaltende Lösung Kohlensäure geleitet wird, oder wenn man es mit Natrium in einem mit

Kohlensäure gefüllten Rohr auf 100° erhitzt. Es bleibt unverändert, wenn die weingeistige Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird und geht mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindung ein.

Von Säuren wird es sehr leicht unter Abscheidung des sogenannten Pyrrolroths zersetzt; mit concentrirter Salzsäure geschüttelt geht die Einwirkung explosionsartig vor sich, beim vorsichtigen Schichten mit verdünnterer Säure scheidet sich allmählig das Pyrrolroth als hellbraunes, leichtes, schwer verbrennliches Pulver ab.

0,2085 Grm. Pyrrolroth lieferten 0,5885 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

	Berechnet $C_{12}H_{10}O_2$		Gefunden
C	144	77,4	77,0
H	10	5,4	5,0
O	32	17,2	—
	186	100,0.	

Diese Formel soll nur andeuten, daß die Bildung des Pyrrolroths unter Abscheidung von Wasser erfolgt nach der Gleichung :



Ein Versuch, den Kohlenwasserstoff C_4H_4 durch Destillation eines Gemenges von pyroschleimsaurem Baryum mit Eisenpulver zu erhalten, gab nur Tetraphenol.

Die Pyroschleimsäure entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder chromsaurem Kalium Kohlensäure und scheint dabei dieselben Producte wie mit Brom bei Gegenwart von Wasser zu liefern.

Diese letztere Reaction ist ausführlicher von Dr. Lessing, Dr. Delbrück und mir untersucht *). Es liegen über den-

*) Eine Notiz ist schon in der Zeitschrift für Chemie 1869, 599 veröffentlicht, aber mehrere dort gemachte Angaben sind durch neuere Versuche berichtigt worden.

selben Gegenstand schon einige Angaben von Schmelz und Beilstein *) vor, die in der Kürze folgende sind. Bei Digestion der Pyroschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom wurde die Mucobromsäure, $C_4H_2Br_2O_3$, erhalten, welche beim Kochen mit Barytwasser unter Entwicklung von gebromtem Acetylen ein Salz von der Zusammensetzung $2(C_4O_3Ba)$, H_2O und beim Kochen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd ein Salz von der Zusammensetzung $C_7H_2Br_3O_5Ag_3$ lieferte; die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren krystallisirten. Diese Zersetzungen der Mucobromsäure haben wir nicht wiederholt. Es lag uns vielmehr daran, die aus Pyroschleimsäure und Brom vor dem Auftreten der Mucobromsäure entstehenden Verbindungen zu ermitteln und die Zersetzung der Mucobromsäure mit Brom bis zu Ende durchzuführen.

Die in Wasser gelöste oder nur mit Wasser übergossene Pyroschleimsäure entwickelt auf Zusatz von Brom Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung mehrerer Verbindungen. Obgleich alle genauer untersuchten 4C enthalten, war die Menge der aus 1 Mol. Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$, austretenden Kohlensäure doch nie 1 Mol. = 39,3 pC., sondern höchstens 25 pC. Das Brom wurde unter vielfach abgeänderten Umständen mit der Pyroschleimsäure zusammengebracht. Es wurde in die Lösung der Pyroschleimsäure gegossen, oder diese mußte die bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Dämpfe absorbiren; die Lösung besaß die verschiedensten Grade der Concentration und wurde bald mit Eis gekühlt, bald nicht, oder auch in der Siedehitze mit Brom vermischt. Dennoch wurden die Bedingungen nicht aufgefunden, unter welchen mit Sicherheit jedesmal dieselbe Reaction eintritt.

Auf Zusatz von Brom zur Lösung der Pyroschleimsäure findet rasche Entfärbung statt, so lange das Verhältniß 2 Mol.

*) Diese Annalen Suppl. 3, 275.

Brom auf 1 Mol. Pyroschleimsäure (3 Gewichtstheile Brom auf 1 Gewichtstheil Pyroschleimsäure) nicht überschritten ist; wird noch mehr Brom hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte lange gelb und entfärbt sich erst schneller beim Erwärmen. Bei Anwendung von weniger als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Pyroschleimsäure bleibt ein Theil der Säure unzersetzt.

1 Mol. Pyroschleimsäure mit 2 Mol. Brom.

Wie schon erwähnt entwickelt sich Kohlensäure, es scheidet sich in wechselnden, aber im Verhältniß zur Pyroschleimsäure nur immer in sehr geringen Mengen ein in Wasser unlösliches Oel ab, das nicht untersucht wurde. In der vom Oel getrennten farblosen wässerigen Lösung scheint in den meisten Fällen eine Verbindung $C_4H_4O_3$ vorzukommen, denn diese wird erhalten, wenn man zur weiteren Verarbeitung Methoden anwendet, welche eine Zersetzung möglichst ausschließen. Die Zersetzung der Pyroschleimsäure mit 2 Mol. Brom bei Gegenwart von Wasser läßt sich deshalb durch die Gleichung:



ausdrücken.

Zur Gewinnung der Verbindung $C_4H_4O_3$ wird die wässrige, bromwasserstoffhaltige (nicht eingedampfte) Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether zum größten Theil durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Oder es wird zuerst mit frisch gefälltem Silberoxyd die Bromwasserstoffsäure und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff etwas gelöstes Silber entfernt, dann mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wie vorhin angegeben behandelt. In beiden Fällen bleibt ein hellgelb gefärbter Syrup zurück, der nach 8 bis 14 tägigem Stehen über Schwefelsäure durch Abscheidung kleiner Krystallwarzen erstarrt. Wenn die mit Silberoxyd

von der Bromwasserstoffsäure befreite Lösung im Wasserbade eingedampft wird, so bleibt dieselbe Verbindung nur viel brauner gefärbt zurück.

Die Trennung der Krystalle vom Syrup ist äußerst mühsam, weil beide dieselbe leichte Löslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether besitzen. Die krystallinisch erstarrte Masse wird mit wenig kaltem Wasser angerührt und das Gelöste rasch von den Krystallen abtropfen gelassen; die Krystalle werden darauf zwischen Papier gepresst, in wenig Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Verdunsten über Schwefelsäure wieder gewonnen. Dieselbe Operation muß in der Regel noch einmal mit ihnen vorgenommen werden.

Die Verbindung $C_4H_4O_3$ ist weiß, reagirt sauer, bildet keine deutlichen Krystalle, sondern die concentrirte wässerige Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer weichen Krystallmasse. Ihr Schmelzpunkt muß sehr niedrig liegen, konnte aber nicht bestimmt werden; schon unter 100° färbt sie sich braun und stößt Dämpfe aus. Ihre Lösung färbt sich mit überschüssigen Alkalien gelb.

Zur Analyse wurde sie so lange im Vacuum getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfand.

1. 0,334 Grm. lieferten 0,593 Kohlensäure und 0,142 Wasser.
2. 0,275 Grm. lieferten 0,483 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_4H_4O_3$		1.	2.
C	48	48	48,4	47,9
H	4	4	4,7	4,7
O	48	48	—	—
	100	100.		

Bei einer so schwierig zu trocknenden Substanz kann der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt nicht Wunder nehmen, übrigens läßt sich aus den Resultaten der Analyse auch keine wahrscheinlichere Formel ableiten.

Diese Verbindung könnte das Aldehyd der Fumarsäure sein, und wirklich wurden beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd, Zerlegung des Silberniederschlags mit Salzsäure und Abdampfen des Filtrats kleine Krystalle einer Säure erhalten, die im Verhalten ganz der Fumarsäure glichen, zur Analyse aber nicht ausreichten. Leider konnte ich diesen wichtigen Versuch bisher nicht wiederholen.

Die wässrige Lösung mit Silbersalz und wenig Ammoniak vermischt scheidet beim Erwärmen Silber ab. — Bleizucker bringt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich in der Wärme unter Zurücklassung einiger braunen Flocken wieder löst.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Verbindung $C_4H_4O_3$ gegen Barytwasser. Ihre wässrige Lösung bleibt auf Zusatz von Barytwasser farblos, bis die saure Reaction aufgehoben ist, ein Tropfen Barytwasser mehr hinzugefügt bringt sogleich eine gelbe Färbung hervor; fährt man mit Zusatz des Barytwassers fort, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit in grosser Menge sich ausscheidet. Mittelst dieser Reaction wurde nachgewiesen, dass die Verbindung $C_4H_4O_3$ auch aus der Pyroschleimsäure bei Behandlung mit Bleisuperoxyd oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure entsteht. Der Baryumniederschlag löst sich sehr leicht in Säuren und wird auf Zusatz von Ammoniak wieder gefällt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt er ohne Flamme und ohne sich aufzublähen und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem Baryum und sehr schwer verbrennlicher Kohle.

Es wurde die wässrige Lösung der Verbindung $C_4H_4O_3$ mit so viel Barytwasser vermischt, dass noch schwach saure Reaction vorhanden war, dann mit Weingeist gefällt und der weisse Niederschlag nach dem Auswaschen mit Weingeist und

Trocknen im Vacuum noch auf 100° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

0,383 Grm. lieferten 0,258 schwefelsaures Baryum = 39,4 pC. Ba.

Eine andere Quantität der Verbindung $C_4H_4O_3$ wurde mit überschüssigem Barytwasser gekocht, der Niederschlag vor Kohlensäure geschützt ausgewaschen, zuerst im Vacuum und dann bei 100° getrocknet.

0,347 Grm. lieferten 0,2615 schwefelsaures Baryum = 39,8 pC. Ba;

die Formel $(C_4H_3O_3)_3Ba$ verlangt 40,8 pC. Ba,

also annähernd die gefundene Menge.

Beim Zersetzen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether blieb beim Verdunsten des Aethers die Verbindung $C_4H_4O_3$ krystallinisch und mit den ursprünglichen Eigenschaften zurück.

Die wässrige Lösung von $C_4H_4O_3$ wurde mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand war ein gelblicher Syrup, der nach achttägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigte.

1. 0,262 Grm. lieferten 0,495 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

Nachdem er nochmals in wenig Wasser gelöst worden war, erstarrte er bei längerem Stehen im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse.

2. 0,395 Grm. lieferten 0,741 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

	Berechnet $C_8H_{10}O_5$		Gefunden	
			1.	2.
C	96	51,6	51,5	51,2
H	10	5,4	5,8	5,5
O	80	43,0	—	—
	186	100,0.		

Aus der dunkeln Färbung, welche die Schwefelsäure im Vacuum auch nach mehrmaligem Wechsel annahm, folgt, daß diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.

Mit Barytwasser gekocht giebt sie keinen Niederschlag.

Ein zweiter auf gleiche Weise mit Natriumamalgam ausgeführter Versuch gab wieder einen schwierig krystallisirenden Syrup, dessen Lösung ebenfalls beim Kochen mit Barytwasser keinen Niederschlag gab, dessen Zusammensetzung jedoch eine andere war.

0,2765 Grm. lieferten 0,558 Kohlensäure und 0,1666 Wasser.

	Berechnet $C_4H_6O_3$		Gefunden
	48	55,8	
C	48	55,8	55,0
H	6	7,0	6,7
O	32	37,2	—
	86	100,0.	

Diese Versuche lehren, daß nascenter Wasserstoff auf die Verbindung $C_4H_4O_3$ einwirkt und wahrscheinlich wie die folgenden Gleichungen andeuten :



Die Lösung von $C_4H_4O_3$ in wasserfreiem Aether giebt mit trockenem Ammoniakgas einen braunen harzigen Niederschlag, der sich in starkem Weingeist nicht, in verdünntem Weingeist und Wasser leicht löst. — Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht $C_4H_4O_3$ keine Verbindung ein.

Ich muß schließlic noch erwähnen, daß es sehr oft nicht gelang, die Verbindung $C_4H_4O_3$ auch nur einigermaßen rein darzustellen. Das Resultat vieler Versuche war ein brauner, nicht krystallisirender dicker Syrup, der zwar das charakteristische Verhalten gegen überschüssiges Barytwasser in der Hitze immer zeigte, aber weder zum Studium der übrigen Eigenschaften, noch zur Analyse verwerthbar war.

Die mit 2 Mol. Brom versetzte Lösung giebt beim Eindampfen im Wasserbade ohne vorhergehende Entfernung der Bromwasserstoffsäure *Fumarsäure*. Sie färbt sich dabei tiefbraun, entwickelt reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff und

scheidet beim Erkalten braune Krystallkrusten ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollkommen weisse Krystalle liefern. Die von den Krystallkrusten getrennte Mutterlauge giebt bei weiterem Abdampfen theerartige Producte, kann jedoch noch mit Vortheil durch Erwärmen mit überschüssigem Brom auf Mucobromsäure verarbeitet werden. Diese Fumarsäure stimmt in allen Eigenschaften vollkommen mit der aus Aepfelsäure dargestellten überein.

0,2745 Grm. lieferten 0,419 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

	Berechnet $C_4H_4O_4$		Gefunden
C	48	41,4	41,6
H	4	3,5	3,6
O	64	55,2	—
	116	100,0.	

Die mit Wasser übergossene Fumarsäure erwärmte sich stark auf Zusatz von Natriumamalgam und die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung trat an Aether Bernsteinsäure ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser weisse solide, bei 180° schmelzende Krystalle bildete.

0,348 Grm. lieferten 0,519 Kohlensäure und 0,1605 Wasser.

	Berechnet $C_4H_6O_4$		Gefunden
C	48	40,6	40,4
H	6	5,1	5,1
O	64	54,3	—
	118	100,0.	

Ist die aus der Pyroschleimsäure mit Brom zuerst entstehende Verbindung $C_4H_4O_3$ das Aldehyd der Fumarsäure, so läßt die Entstehung dieser Säure beim Abdampfen der Lösung sich leicht erklären. Meine frühere Annahme, dafs bei der Einwirkung des Broms auf Pyroschleimsäure zuerst Maleinsäure entstehe, die dann durch Einfluß der Bromwasserstoffsäure in

der Wärme in die Fumarsäure verwandelt werde, hat sich also nicht bestätigt.

Unter Verhältnissen, die ich aber nicht mit Sicherheit angeben kann, wirken 2 Mol. Brom ganz anders auf Pyroschleimsäure, wie von Lessing ermittelt worden ist. Es entsteht eine gut krystallisirende Verbindung nach der Gleichung :



Bei folgendem Verfahren wurde sie einigemal erhalten : Die Pyroschleimsäure wurde mit dem gleichen Vol. Wasser (oder etwas mehr) übergossen und unter äußerer Abkühlung und starkem Schütteln die berechnete Menge Brom hinzugesetzt. Die Pyroschleimsäure löste sich rasch und auch die Farbe des Broms verschwand sogleich unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung einer geringen Menge eines gelblichen Oeles. Nach einigen Augenblicken trat Erwärmung ein und als jetzt mit einem starken Strahl eiskalten Wassers gekühlt wurde, erstarrte die Flüssigkeit durch Abscheidung weißer Krystalle. Bei der Destillation aus einer Retorte verflüchtigten sie sich mit den ersten Wasserdämpfen und bekleideten die Wände der Vorlage mit einer durchscheinenden Schicht, den Eisblumen der gefrorenen Fensterscheiben ähnlich. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser auf ein Filter gespült und zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet. — Es sind vollkommen weißse, federbartartig zusammengewachsene Nadeln, die campherähnlich riechen, bei 84° schmelzen und sich leicht verflüchtigen, in kaltem und heißem Wasser sich nicht lösen, auf letzterem schmelzen und als Oelschicht schwimmen, in Weingeist und Aether sich leicht lösen. — Bei mehrtägiger Behandlung der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam wird alles Brom in Bromnatrium verwandelt; dieses Verhalten wurde zur Brombestimmung benutzt.

0,350 Grm. lieferten 0,401 Bromsilber.

0,3095 Grm. lieferten 0,3325 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

	Berechnet $C_4H_3BrO_2$		Gefunden
C	48	29,4	29,3
H	3	1,8	1,9
Br	80	49,0	48,8
O	32	19,8	—
	163	100,0.	

Diese Verbindung wird bei 8stündigem Erhitzen auf 180° mit weingeistigem Kali nicht verändert.

In weingeistiger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung wird in ihr durch Natriumamalgam das Brom langsam gegen Wasserstoff ausgetauscht. Bei der Destillation ging mit den ersten Weingeistdämpfen die Verbindung $C_4H_4O_2$ über, die mit Wasser ausgefällt und gewaschen, erst mit Chlorcalcium, darauf mit metallischem Natrium entwässert und zuletzt nochmals destillirt wurde. — Sie ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt ohne sich zu lösen, in Weingeist und Aether leicht löslich ist, mit stark rufsender Flamme brennt und sich leicht verflüchtigt. Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Quantität nicht bestimmt werden. Von concentrirter Salzsäure wird sie nicht verändert, mit Alkalien geht sie keine Verbindung ein, auch nicht mit sauren schweflig-sauren Alkalien.

0,211 Grm. lieferten 0,4495 Kohlensäure und 0,0885 Wasser.

	Berechnet $C_4H_4O_2$		Gefunden
C	48	57,2	58,0
H	4	4,7	4,7
O	32	38,1	—
	84	100,0.	

Pyroschleimsäure mit überschüssigem Brom.

Das einzige Product, wenn man Pyroschleimsäure im offenen Gefäß mit Wasser und überschüssigem Brom behandelt, ist die *Mucobromsäure* $C_4H_2Br_2O_3$. Ihre Bildung zeigt die Gleichung :



Nach dem bereits Mitgetheilten entsteht zuerst die Verbindung $C_4H_4O_8$ und aus dieser dann durch Substitution $C_4H_2Br_2O_3$. Dafs das Zwischenglied $C_4H_3BrO_3$ noch nicht aufgefunden ist, hat seinen Grund wahrscheinlich in einer geringen Krystallisationsfähigkeit desselben.

Zur Darstellung der Mucobromsäure kann man die Pyroschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom längere Zeit im Wasserbade digeriren, was Schmelz und Beilstein thaten, oder um den Verlust an Brom zu vermeiden und von den Dämpfen desselben nicht belästigt zu werden, die berechnete Menge Brom aus einem Tropfrohr allmählig zu der in einer tubulirten Retorte befindlichen Lösung der Pyroschleimsäure fliefsen lassen, wobei man zuletzt die Reaction durch Erwärmung unterstützt. Die beim Eindampfen gewonnenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die Mucobromsäure krystallisirt in weifsen glänzenden Blättchen, aus stark (bromwasserstoff-) saurer Lösung zuweilen in grofsen rhombischen Tafeln, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser und schmilzt zwischen 120 und 130°.

Ein von Lessing angestellter Versuch, das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen, der bis jetzt mit demselben Erfolg nicht wiederholt werden konnte, gab eine bei circa 120° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C = 84,8$ pC.; $H = 8,8$ pC.; $O = 6,4$ pC.

Das Verhalten der Mucobromsäure gegen Brom ist von Delbrück untersucht worden. — Beide Substanzen wurden

mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt. Dabei stellte sich heraus, daß immer Mucobromsäure unzersetzt blieb, wenn auf 1 Mol. derselben weniger als 3 Mol. Brom genommen wurden; dieses Verhältniß wurde daher bei den meisten Versuchen eingehalten. — Nach 3 bis 4 Stunden war die Farbe des Broms verschwunden, ein Oel hatte sich am Boden abgeschieden und die Röhren zeigten beim Oeffnen starken Druck, von entweichender Kohlensäure herrührend. Die wässerige, vom Oel abgegossene Lösung setzte nach dem Abdampfen schwer lösliche Blätter ab — Tetrabrombuttersäure (?) $C_4H_4Br_4O_2$ — und die Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen Krystallwarzen — Dibromfumarsäure (?) $C_4H_2Br_2O_4$ —; das Oel war ein Gemenge von Tribromäthylenbromid und Perbromäthylenbromid.

Dibromfumarsäure (?), $C_4H_2Br_2O_4$. Die Krystallwarzen gaben beim Stehen über Kalk den Bromwasserstoff vollständig ab und wurden dann aus heißem Wasser umkrystallisirt, ließen sich aber schwer rein erhalten. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmolzen sie bei 108 bis 120°;

0,213 Grm. lieferten 0,3035 Bromsilber = 60,63 pC. Br; die Dibromfumarsäure verlangt 58,4 pC. Br, ihr Anhydrid 62,6 pC. Br, die Krystalle scheinen daher ein Gemenge beider Verbindungen gewesen zu sein.

Eine größere Menge wurde in einer Retorte auf 100 bis 105° in einem Strom trockener Kohlensäure erhitzt und ein im Retortenhalse sich absetzendes Sublimat farbloser Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure, wobei sie fortwährend an Gewicht verloren, analysirt wurden.

1. 0,320 Grm. lieferten 0,222 Kohlensäure und 0,006 Wasser.
2. 0,4105 Grm. lieferten 0,2765 Kohlensäure und 0,010 Wasser.

Der Wasserstoffgehalt ist so gering, daß er den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben ist und die Verbindung als das Anhydrid der Dibromfumarsäure angesehen werden muß.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_4Br_2O_3$		1.	2.
C	48	18,7	18,9	18,4
Br	160	62,6	—	—
O	48	18,7	—	—
	256	100,0.		

Dieses Anhydrid wurde unter Vermeidung jeder Erwärmung in Barytwasser gelöst und die neutrale Lösung über Schwefelsäure concentrirt. Es schieden sich schöne farblose Tafeln ab, von welchen nach dem Trocknen im Vacuum

0,186 Grm. 0,101 schwefelsaures Baryum = 31,9 pC. Ba lieferten; dibromfumarsaures Baryum, $C_4Br_2O_4Ba$, $2H_2O$, verlangt 31,9 pC. Ba.

Die Mutterlauge dieses Salzes mußte, wie aus der sauren Reaction hervorging, schon theilweise sich zersetzt haben. Sie wurde deshalb mit absolutem Alkohol ausgefällt und der pulverige, bald blätterig-krystallinisch werdende Niederschlag so lange mit Alkohol gewaschen, bis Silberlösung das Ablauende nicht mehr trübte. Nach dem Trocknen im Vacuum war die Zusammensetzung $C_4Br_2O_4Ba$, H_2O ; bei 100° entweicht das Krystallwasser.

0,2165 Grm. verloren bei 100° 0,0075 = 3,5 pC. Wasser; die Formel verlangt 4,2 pC.

0,196 Grm. bei 125° getrocknet lieferten 0,1865 Bromsilber = 40,5 pC. Br; die Formel $C_4Br_2O_4Ba$ verlangt 39,1 pC. Br.

Die geringe Menge der Substanz, welche zu dieser Analyse nur angewandt werden konnte, erklärt die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen.

Die Analysen des Baryumsalzes führen zu einer zweibasischen Säure von der Zusammensetzung $C_4H_2Br_2O_4$. Bei der Sublimation verwandelt sie sich in das Anhydrid, das weißse Nadeln bildet, die bei 95 bis 120° schmelzen, bei 70° und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum sich verflüchtigen, an der Luft schnell feucht werden und auch in Wasser sich leicht lösen. Beim Kochen mit Barytwasser ent-

wickelt es den Geruch nach Bromacetylen. Die wässrige Lösung giebt mit Silbersalz einen starken Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Erhitzen lebhaft verbrennt, beim Daraufschlagen nicht explodirt; Bleizucker bringt in ihr einen im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor.

Mit dieser Säure isomer ist die von Kekulé *) beschriebene Dibrommaleinsäure, welche aber mit Silberlösung und Bleilösung krystallinische Niederschläge giebt, die beide beim Erhitzen, das Silbersalz auch beim Schlag verpuffen. Zum Unterschiede von derselben ist die hier vorliegende Säure Dibromfumarsäure genannt.

Tetrabrombuttersäure (?), $C_4H_4Br_4O_4$. — Aus der heifs bereiteten wässrigen Lösung setzt sie sich nach einigen Tagen in wasserhellen, gut ausgebildeten, wie es scheint monoklinen Tafeln ab, die bei 115° schmelzen, in kaltem Wasser schwer löslich sind, in kochendem Wasser erst schmelzen und dann langsam sich auflösen; sie reagirt stark sauer.

0,164 Grm. lieferten 0,3035 Bromsilber.

0,1695 Grm. lieferten 0,0705 Kohlensäure und 0,0165 Wasser.

	Berechnet $C_4H_4Br_4O_4$		Gefunden
C	48	11,9	11,3
H	4	1,0	1,0
Br	320	79,2	78,7
O	32	7,9	—
	404	100,0.	

Nach Zusatz von Ammoniak bringt Silbersalz in ihrer Lösung sogleich einen Niederschlag von Bromsilber hervor.

Diese Säure könnte aus der vorigen durch Einwirkung von Bromwasserstoff entstanden sein :



*) Dessen, Lehrbuch 2, 317.

Bemerkenswerth ist noch, dafs sie nur, und immer nur in geringer Menge, bei der Behandlung der Mucobromsäure mit nicht weniger als 3 Mol. Brom beobachtet wurde.

Tribromäthylenbromid, C_2HBr_5 *). — Das Oel, welches sich beim Erhitzen der Mucobromsäure mit 1 Mol. Brom gebildet hatte, erstarrte nach Entfernung der darüber befindlichen Flüssigkeit bald langsam, bald schnell. Es wurde in Alkohol gelöst und daraus entweder durch Verdunstung oder auf Zusatz von Wasser bis zur entstehenden Trübung wieder in Krystallen gewonnen. Einigemal konnte das Oel nur dadurch zur Krystallisation gebracht werden, dafs es mit Soda und Wasser gewaschen, dann mit nur so viel Alkohol, bis die über dem ungelösten Oel stehende Flüssigkeit vollkommen klar erschien, vermischt und endlich in eine Kältemischung gestellt wurde. Die sofort sich abscheidenden und abgeprefsten Krystalle liefsen sich nun ohne Schwierigkeit umkrystallisiren. — Es sind farblose, zerbrechliche lange Nadeln, häufig concentrisch gruppirte, die bei 50 bis 52° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Bräunung sich zersetzen.

0,160 Grm. lieferten 0,365 Bromsilber.

0,701 Grm. lieferten 0,1455 Kohlensäure und 0,019 Wasser.

	Berechnet C_2HBr_5		Gefunden
C	24	5,65	5,6
H	1	0,23	0,3
Br	400	94,12	94,6
	425	100,00.	

Durch Erwärmen mit weingeistigem Kali wurde aus dieser Verbindung der Bromkohlenstoff C_2Br_4 in bei 50° schmelzenden dünnen Tafeln erhalten.

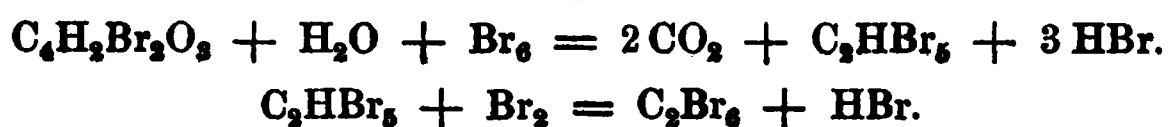
*) Vgl. Lennox, diese Annalen **122**, 122; Reboul, diese Annalen **124**, 267.

Perbromäthylenbromid, C_2Br_6 . — Aus dem Oel, welches bei Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Mucobromsäure entstand, krystallisirten sogleich nach dem Erkalten dicke farblose Prismen, die sich auch beim Kochen mit Weingeist nicht lösten; das in Weingeist Lösliche war die vorige Verbindung C_2HBr_5 . Die Krystalle kochten bei 170° plötzlich auf unter Ausstossung von Bromdämpfen.

0,118 Grm. lieferten 0,267 Bromsilber = 96,27 pC. Br; die Formel C_2Br_6 verlangt 95,2 pC. Br.

Der zu hoch gefundene Bromgehalt deutet auf eine Verunreinigung (CBr_4 ?), auch fand Re b o u l, daß der Bromkohlenstoff C_2Br_6 bei 200 bis 210° ohne vorher zu schmelzen sich zersetzt. Dieser Chemiker hatte seine Verbindung aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, und als die vorliegenden Krystalle auf gleiche Weise gereinigt wurden, besaßen sie in der That den Zersetzungspunkt 200 bis 210° .

Die Bildung der beiden Verbindungen C_2HBr_5 und C_2Br_6 zeigen die folgenden Gleichungen :



Isopyroschleimsäure. — Auf Seite 257 ist bemerkt, daß bei Darstellung der Pyroschleimsäure aus Schleimsäure noch eine andere isomerische Säure entsteht, die der rohen Pyroschleimsäure mit wenig kaltem Wasser, oder nach der Digestion mit kohlensaurem Baryum durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Diese Säure hat R o h d e untersucht.

Beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung bleibt ein gelbes, zur Krystallmasse erstarrendes Oel, das durch Auflösen in wenig kaltem Wasser von einem darin unlöslichen Oel befreit und beim Verdampfen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure wieder in Krystallen erhalten wird. Es ist jedoch kaum möglich, durch Umkrystallisiren diese Verbindung

vollkommen zu reinigen, am Besten, wenn auch sehr langsam, erreicht man dieses durch Sublimation bei 100° im Kohlen-säurestrom.

Die *Isopyroschleimsäure*, $C_5H_4O_8$, sublimirt in zarten weissen Krystallblättchen, die beim Stehen an der Luft sich gelb färben, bei 70° erweichen, bei 82° vollkommen geschmolzen sind und schon unter 100° sich verflüchtigen. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie äusserst leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer und zersetzt langsam kohlensaure Salze.

0,2385 Grm. lieferten 0,467 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

	Berechnet $C_5H_4O_8$		Gefunden
C	60	53,6	53,4
H	4	3,6	3,8
O	48	42,8	—
	112	100,0.	

Alkalien bräunen die Lösung der Isopyroschleimsäure; überschüssiges Barytwasser bringt einen voluminösen Niederschlag hervor und beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. — Zur Ermittlung der Sättigungscapacität wurde eine gewogene Menge der Isopyroschleimsäure mit Barytwasser in geringem Ueberschufs versetzt, dieser Ueberschufs mit Kohlensäure entfernt und der in Lösung gebliebene Baryt mit Schwefelsäure gefällt.

0,310 Grm. Säure lieferten 0,2095 schwefelsaures Baryum = 39,7 pC. Ba; die Formel $(C_5H_4O_8)_2Ba$ verlangt 38,2 pC. Ba.

Wenn auch Versuch und Rechnung nicht besonders stimmen, so lassen die Zahlen doch keinen Zweifel, dass die Isopyroschleimsäure einbasisch ist.

In der mit einigen Tropfen Ammoniak vermischten Lösung bringt Bleizucker einen schwer löslichen krystallinischen Niederschlag hervor.

0,253 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,175 schwefelsaures Blei = 47,2 pC. Pb; die Formel $(C_5H_4O_8)_2Pb, H_2O$ verlangt 47,2 pC. Pb.

Beim Versuch, das Krystallwasser bei 150° auszutreiben, trat Schwärzung ein.

Silbersalz bringt in der mit wenig Ammoniak versetzten Lösung der Säure einen weissen, unmittelbar darauf schwarz werdenden Niederschlag hervor. Eisenchlorid erzeugt auch in verdünnten Lösungen der Säure eine tiefgrüne Färbung, welche beim Kochen in Rothbraun übergeht; in Pyroschleimsäure bringt Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag hervor.

Brom wird von der wässerigen Lösung der Säure schnell unter geringer Erwärmung aufgenommen und sehr bald scheidet sich ein Oel ab; fährt man mit Zusatz des Broms unter geringer Erwärmung fort, so bilden sich gelbliche Krystallblättchen in geringer Menge. Diese sind unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in warmem Alkohol und Aether und mit dunkelrother Farbe in Alkalien, schmelzen noch nicht bei 220° und lieferten bei der Analyse $C = 17,8 \text{ pC.}$; $H = 0,4 \text{ pC.}$; $Br = 74,6 \text{ pC.}$ Aus der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit setzt sich beim Eindampfen Mucobromsäure ab, also dieselbe Verbindung, die bei gleicher Behandlung aus der Pyroschleimsäure entsteht.

Furfuralkohol. — Mit dieser Verbindung, welche bei Zersetzung des Furfurols mit weingeistigem Kali zugleich mit Pyroschleimsäure sich bildet, hat Rohde einige Versuche angestellt. — S. 280 ist beschrieben, wie der rohe Furfuralkohol gewonnen wird. Zur Reinigung entfernte man auf dem Wasserbade so viel wie möglich das Wasser und destillirte dann aus dem Oelbade. Hierbei verharzte zwar das Meiste, aber zwischen 120 und 140° wurde doch ein aus Wasser und Furfuralkohol bestehendes Destillat erhalten, aus welchem der Furfuralkohol mit Aether ausgezogen oder durch Zusatz von Chlorcalcium als gelbes Oel abgeschieden werden konnte.

Eine weitere Reinigung des Oels wurde versucht durch Destillation sowohl bei Luftzutritt, als auch im Wasserstoffstrom und im luftverdünnten Raume. Dabei stellte sich heraus, dafs der Furfuralkohol zum gröfsten Theil bei der Destillation in der Art zersetzt wird (verharzt), dafs mehrere Mol. sich aneinander lagern unter Austritt von Wasser und mit diesem neu gebildeten Wasser eine geringe Menge des unveränderten Alkohols übergeht. Diese Art der Zersetzung giebt auch die Erklärung für die Thatsache, dafs mit gröfster Sorgfalt entwässelter Furfuralkohol bei der Destillation immer wieder ein wasserhaltiges Product lieferte. Da sehr grofse Quantitäten Furfuralkohol zur Verfügung standen, konnten einige Präparate gewonnen werden, die dem Anscheine nach rein waren.

Es wurde einmal bei der Destillation bei Luftzutritt eine zwischen 170 und 180° übergehende wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die sich beim Stehen erst grün, dann immer dunkler färbte und zuletzt in eine schmierige Masse verwandelte. Die Analyse wurde sogleich mit der noch wasserhellen Flüssigkeit ausgeführt.

0,2355 Grm. lieferten 0,522 Kohlensäure und 0,1445 Wasser.

	Berechnet		
	$C_6H_6O_2$		Gefunden
C	60	61,2	60,5
H	6	6,1	6,8
O	32	32,7	—
	98	100,0.	

Dieser Furfuralkohol enthielt nur wenig Wasser. Er war in Alkohol und Aether leicht und in etwa 20 Thl. Wasser löslich. Säuren zersetzten ihn augenblicklich unter Abscheidung rother harziger Substanzen (Pyrrolroth), concentrirte Salzsäure wirkte explosionsartig darauf ein.

Der bei Gewinnung dieses Furfuralkohols in der Retorte bleibende Rückstand, ein dickes bräunliches Oel, wurde analysirt.

0,167 Grm. lieferten 0,3985 Kohlensäure und 0,088 Wasser.

	Berechnet $C_{15}H_{16}O_5$		Gefunden
C	180	65,2	65,0
H	16	5,8	5,9
O	80	29,0	—
	276	100,0.	

Diese Verbindung ist also durch Wasseraustritt aus dem Furfuralkohol entstanden :



Ein im Wasserstoffstrome bei einer zwischen 180 und 205° liegenden Temperatur des Oelbades überdestillirter Furfuralkohol, der übrigens die oben angeführten Eigenschaften besaß, lieferte :

C	55,0
H	6,4.

Die Formel $3(C_5H_6O_2), 2H_2O$ verlangt

C	54,5
H	6,7.

Noch genauer stimmte zu dieser Formel ein im luftverdünnten Raum bei 150° übergegangener Furfuralkohol, der C = 54,5 pC. und H = 6,7 pC. lieferte.

Der wasserhaltige Furfuralkohol mit gepulvertem Kalihydrat erwärmt, zersetzte sich unter heftiger Reaction, und als dieser Versuch in einer Retorte ausgeführt wurde, ging mit den Wasserdämpfen etwas unveränderter Alkohol über. Der in Wasser gelöste Rückstand entwickelte beim Ansäuern mit Schwefelsäure grofse Mengen Kohlensäure und lieferte dann bei der Destillation Ameisensäure und Essigsäure; aus dem Retortenrückstand konnte endlich noch nach Entfernung des meisten schwefelsauren Kaliums durch Krystallisation Bernsteinsäure in ziemlich beträchtlicher Menge abgeschieden werden.

Greifswald, den 14. October 1872.

Beschreibung eines Druckregulators *);

von *Lothar Meyer*.

(Eingelaufen den 23. October 1872.)

Hierzu Tafel II.

Die Bestimmung des Siedepunktes bei dem Drucke einer Atmosphäre bleibt immer, wie nützlich sie auch sein mag, nur eine einseitige und unvollständige Lösung des allgemeinen Problemes, die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur zu bestimmen. Dafs die vollständige Lösung dieses Problemes bis jetzt nur für eine geringe Anzahl von Stoffen durchgeführt worden ist, rührt ohne Zweifel vorzugsweise daher, dafs es nach den gebräuchlichen Methoden sehr viel leichter ist, den Siedepunkt bei dem gegebenen Drucke einer Atmosphäre, als bei verschiedenen, genau zu messenden Drücken zu bestimmen. Bei der grofsen, täglich wachsenden Zahl bekannter chemischer Verbindungen, deren Siedepunkt bestimmt werden kann, erscheint es aber kaum möglich, dafs einige wenige Forscher, die sich mit der Untersuchung der Abhängigkeit der Dampftension von der Temperatur beschäftigen, das vorhandene Material bewältigen sollten; es ist vielmehr im höchsten Grade wünschenswerth, dafs jeder Chemiker, der eine neue Verbindung darstellt, sich nicht damit begnüge, den Siedepunkt bei dem zufällig herrschenden Atmosphärendrucke zu bestimmen, sondern denselben auch bei einer Reihe anderer, systematisch ausgewählter Drücke ermittle. Erst wenn dieses allgemein geschieht, werden wir die Abhängigkeit der Flüchtigkeit der chemischen Verbindungen von ihrer Zusammen-

*) Derselbe wurde im Juli dieses Jahres von mir der chemischen Section der Naturforscherversammlung in Leipzig vorgezeigt.

setzung vollständig erkennen können. Damit aber die Bestimmung des Siedepunktes bei verschiedenem Druke allgemein üblich werde, ist zunächst erforderlich, daß die Methoden zur Bestimmung desselben eben so leicht und bequem gemacht werden, wie es die gebräuchliche Siedepunktsbestimmung ist. Diese Erwägung veranlaßt mich, nachstehende Beschreibung eines Apparates zu veröffentlichen, welcher den Siedepunkt *für jeden Druck unter einer Atmosphäre* mit größter Leichtigkeit zu bestimmen erlaubt.

Das Princip dieses Apparates ist sehr einfach. Mittelst der Bunsen'schen Luftpumpe wird aus der Vorlage des luftdicht hergestellten Destillirapparates die Luft ausgepumpt und durch eine zwischen Destillirapparat und Pumpe eingeschaltete Vorrichtung bewirkt, daß, sobald der gewünschte Druck erzeugt ist, die Wirkung der Pumpe aufhört, aber sogleich wieder eintritt, sobald der Druck sich zu verändern beginnt. Diese Vorrichtung, deren gläserne Theile mir Herr Dr. Heinrich Geißler in Bonn mit bekannter Kunstfertigkeit hergestellt hat, ist auf Taf. II, Fig. 1 und 2 abgebildet. Sie besteht in der Hauptsache aus zwei durch ineinander geschliffene Ansätze communicirenden, gegen 1 Meter langen, senkrecht aufgestellten, Quecksilber enthaltenden Glasröhren, *A* und *B*, deren eine, *A*, Luft in den Apparat eindringen läßt, sobald der Druck in demselben unter die bestimmte Grenze sinkt, während gleichzeitig die andere, *B*, die Verbindung mit der Pumpe unterbricht und außerdem zur Messung des Druckes dient.

Beide Röhren haben im oberen Theile etwa 20 MM. lichte Weite; *A* ist im unteren Theile etwa 7 bis 8 MM., *B* nur 3 MM. weit. *A* hat im oberen Theile zwei Seitenansätze, deren einer in einen entsprechenden Seitenansatz von *B* eingeschliffen ist, während der andere durch einen sehr dickwandigen, zwei bis drei Millimeter weiten Gummischlauch mit einer in die

Vorlage des Destillirapparates luftdicht eingesetzt, mindestens 3 MM. im Lichten weiten Glasröhre verbunden wird.

In das obere Ende von *A* ist ein oben und unten offenes, etwa 1,5 bis 2 MM. weites Trichterrohr so eingelöthet, daß sein unteres, schräg abgeschliffenes Ende nahe über dem unteren, in einen Hahn auslaufenden Ende von *A* mündet. Das obere Ende des Trichterrohres wird für gewöhnlich durch einen weichen Gummipfropfen verschlossen, in welchem ein kurzes, in eine feine Spitze ausgezogenes, unten und oben offenes Glasröhrchen steckt.

In das obere Ende von *B* ist das im unteren Theile 6 bis 7, im oberen 25 bis 30 MM. weite Glasrohr *C* so eingeschliffen, daß sein unteres, schräg abgeschliffenes Ende etwa 20 MM. von dem engen Theile von *B* entfernt bleibt. Der untere engere Theil von *C* enthält eine Spirale aus Platindraht; der obere weitere endet in einen mit Schlauchansatz versehenen Glashahn, der nach unten durch ein etwas gebogenes, etwa 1 MM. weites, in das Lumen von *C* hineinragendes Glasröhrchen mit *C* communicirt, nach oben aber durch einen dickwandigen, 1 bis 2 MM. weiten Gummischlauch mit der Bunsen'schen Pumpe in Verbindung gesetzt wird. Die oberen Enden von *A* und *B* sowie das untere von *C* sind in Fig. 2 in halber natürlicher Gröfse dargestellt.

Das untere Ende von *B* communicirt durch einen 1,5 bis 2 MM. weiten Gummischlauch von 3 MM. Wandstärke mit dem unten und oben offenen, 20 MM. weiten, eine bestimmte stets gleichbleibende Quantität Quecksilber enthaltenden Glasgefäße *Q*.

Die Röhren *A* und *B* sind auf passend ausgeschnittenen Holzklötzchen durch Gummiringe oder federnde dünne Messingbleche in einem senkrecht hängenden, verschließbaren Wand-schränkchen befestigt, in welchem das Gefäß *Q* dicht neben *B* zwischen Coulissen mittelst einer über zwei Rollen gehen-

den Schnur beliebig auf und ab bewegt und durch eine aufsen angebrachte gewöhnliche Rouleauschnurklemme *K* in jeder Lage festgehalten werden kann. Auf der Coulissee zwischen *B* und *Q* ist ein Millimetermafsstab angebracht, der aus Papier hergestellt sein kann, wenn man nur Sorge trägt, das Klebemittel nicht auf das Papier, sondern auf das Holz zu streichen und das Papier rasch anzudrücken, ehe es sich durch Befeuchtung dehnt. Der Nullpunkt der Scala liegt am *oberen* Ende genau in der Höhe, welche die Quecksilberkuppe einnimmt, wenn sie die untere Oeffnung von *C* gerade sperrt. Auch neben *A* ist ein Mafsstab angebracht, der aber nur in Centimeter getheilt zu sein braucht, und dessen Nullpunkt am *unteren* Ende liegt in ungefähr gleicher Höhe mit der unteren Mündung der in *A* eingelötheten Trichterröhre.

Auf der Innenseite der Schrankthür bringt man zweckmäfsig zwei Holzklötzchen, *c, c*, an, auf welche das Rohr *C* beim Transporte des Apparates mit zwei Gummiringen sicher befestigt werden kann. Die Wand des Schrankes hat drei Durchbohrungen, für das Rohr *C*, für den von *A* zum Destillirapparate gehenden Schlauch und für die das Gefäfs *Q* tragende Schnur.

Um nun mittelst dieses Regulators in einem Destillirapparate (oder irgend einem anderen geschlossenen Raume) einen Druck von bestimmter Gröfse hervorzubringen und constant zu erhalten, wird zunächst der Destillirapparat, dessen Theile natürlich vollkommen luftdicht mit einander verbunden werden, vollständig beschickt und seine Vorlage mit dem Gefäfs *A* verbunden. In letzteres wird durch das Trichterrohr so viel Quecksilber eingegossen, dafs die Höhe desselben dem Unterschiede des zu erzeugenden Druckes von dem augenblicklich herrschenden Atmosphärendrucke nahezu gleich kommt. Will man z. B. bei 500 MM. destilliren, während der Barometerstand 755 MM. beträgt, so giefst man Quecksilber bis zur

Höhe von $755 - 500 = 255$ MM. ein. Das Quecksilbergefäß Q wird gesenkt, so daß die untere Mündung von C frei bleibt, das obere Ende von C mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden und diese in Thätigkeit gesetzt. In dem Maße nun, als der Apparat ausgepumpt wird, drückt die Luft der Atmosphäre das Quecksilber in der Trichterröhre in A nieder, um schließlich, sobald der gewünschte Druck erreicht ist, durch das Quecksilber in A einzudringen und dadurch jede weitere Verminderung des Druckes zu verhindern. Damit die Luft nicht zu gewaltsam eindringe und das in A befindliche Quecksilber emporschleudere, ist auf das Trichterrohr der Pfropfen mit der fein ausgezogenen Glasröhre aufgesetzt, welche eine allzuschnelle Einstromung verhindert; außerdem kann die Wirkung der Pumpe, wenn nöthig, durch eine an den zu derselben führenden Schlauch gelegte Desaga'sche Klemmschraube D , die ich in meiner Dissertation „die Gase des Blutes“, S. 5, beschrieben und abgebildet habe *), gemäfsigt werden.

Sobald die Luft durch das Quecksilber in A einzuströmen beginnt, hebt man das Quecksilbergefäß Q so weit, daß das Quecksilber in B gerade die untere Oeffnung von C abschließt und beginnt die Destillation. Durch die Dampfbildung im Destillationsgefäße steigt jetzt der Druck im ganzen Apparate wieder etwas; dadurch wird das Quecksilber in B abwärts gedrückt, so daß jetzt wieder Luft durch C zur Pumpe entweichen kann, bis der richtige Druck wieder hergestellt ist. Dieser bleibt jetzt ganz constant; denn sobald er zu klein zu werden beginnt, dringt Luft in A ein, sobald er zu groß

*) Auch Henle und Pfeuffer, Zeitschrift für rationelle Medicin 1857, N. F. Bd. 8, Heft 2, S. 260 und Taf. VI, Fig. 2. Siehe auch Preisverzeichniß der Bunsen'schen Apparate von P. Desaga, Universitätsmechanikus in Heidelberg, von 1870, S. 13, Nr. 104 a.

wird, entweicht Luft aus *B* zur Pumpe. Am Zweckmäfsigsten ist es, den Gang des Apparates so zu reguliren, dafs fortwährend ein langsamer Luftstrom durch *A*, *B* und *C* zur Pumpe geht. Dieser hebt dann das Quecksilber im engen Theile von *C* einige Centimeter empor, um neben demselben, von der Platinspirale geführt, hinauf zu dringen. Ohne letztere würde das Quecksilber gewaltsam emporgeschleudert werden. Ich habe ursprünglich, damit dasselbe nicht bis an den Hahn gelange, das Rohr *C* von fast Barometerlänge herstellen lassen, durch den Gebrauch aber gefunden, dafs dieses, wenn man die Wirkung der Pumpe hinreichend mäfsigt, vollkommen überflüssig ist. Zur gröfseren Sicherheit kann man in den zur Pumpe führenden Schlauch eine Kugelhöhre *R* einschalten, in welcher etwa durch *C* hinaufgeschleuderte Quecksilbertropfen sich sammeln.

Zur Messung des so erzeugten Druckes dienen die beiden Gefäße *B* und *Q*, deren am Mafsstabe unmittelbar abzulesende Niveaudifferenz, vom Barometerstande abgezogen, den im Apparate herrschenden Druck ergibt. Es genügt in der Regel, diesen Druck auf etwa 1 MM. genau zu messen, da die bei unseren gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen unvermeidlichen Fehler in der Messung der Temperatur in den meisten Fällen Unterschieden von mehreren Millimetern im Drucke entsprechen. Die Reduction der Quecksilberhöhen auf 0° ist dagegen in der Regel unerläfslich.

Nach dem angegebenen Verfahren läfst sich der Druck beliebig lange constant erhalten, so wie durch Eingiefsen von Quecksilber in *A* oder Ablassen desselben leicht und schnell reguliren. Da mit der Aenderung des Druckes auch der Dampf sehr rasch seine Temperatur wechselt, so kann man im Laufe einer Stunde sehr leicht die Siedepunkte einer Substanz für vier bis sechs verschiedene Drücke bestimmen. Ist also in einem Laboratorium der Apparat ein für allemal hergestellt,

so kann in allen Fällen, in welchen bisher der Siedepunkt für den gerade herrschenden Barometerstand bestimmt wurde, mit einer fast verschwindend kleinen Mühe derselbe auch für eine ganze Reihe von geringeren Drücken bestimmt werden.

Die Verbindung des Regulators mit dem Destillirapparate darf nicht zu eng sein, damit der Druck auch bei rascher Dampfbildung sich sofort ausgleichen kann. Der Destillirapparat ist so einzurichten, dafs das Thermometer sich ganz im Dampfe befindet, da bekanntlich die Correction für den nicht erhitzten Theil des Fadens sehr unsicher ist und jedenfalls für jedes einzelne Thermometer experimentell bestimmt werden mufs, wenn sie einige Zuverlässigkeit erhalten soll. Bei schwer flüchtigen Substanzen hüllt man zweckmäfsig den das Thermometer enthaltenden Aufsatz mit einem schlechten Wärmeleiter ein oder umgiebt den Kolben sammt Aufsatz mit einem Blechmantel, durch welchen die von der Lampe kommenden heifsen Gase emporströmen. Es gelingt alsdann leicht, auch bei schwer flüchtigen Stoffen den Aufsatz ganz mit Dampf zu erfüllen. Bei leicht flüchtigen Substanzen andererseits mufs man für sehr gute Kühlung, besonders auch der Vorlage sorgen und darf die Destillation nicht in einem Raume vornehmen, dessen Temperatur dem Siedepunkte der untersuchten Substanz sehr nahe kommt. Die constantesten Resultate erhält man, wenn die Siedetemperatur und die Temperatur des den Destillationsaufsatz umgebenden Raumes in einem solchen Verhältnisse stehen, dafs sich zwar ein Theil des Dampfes im Aufsatze verdichtet, der gröfsere Theil aber in den Kühler eintritt und dort condensirt wird, so dafs eine rasche Destillation stattfindet. Hat man sehr wenig Substanz, so kann man allenfalls auch am umgekehrten Kühler destilliren, mufs aber auch dann natürlich für eine reichliche Dampfentwicklung Sorge tragen.

Zur Prüfung des Verfahrens habe ich für Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff die Siedepunkte bei einer Reihe verschiedener Drücke bestimmt. Der Alkohol war erst über Kalk, dann über Natrium frisch destillirt worden, der Schwefelkohlenstoff mit Natronlösung geschüttelt, über Chlorcalcium gestellt und dann destillirt. Er war vollkommen farblos und hatte einen rein ätherischen Geruch.

Zur Messung der Temperatur diene ein von Herrn Ch. F. Geissler in Berlin bezogenes, in Zehntelgrade getheiltes Normalthermometer, dessen Caliberfehler so gering sind, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Nullpunkt und Siedepunkt habe ich neu bestimmt und die durch die Verschiebung derselben nach aufwärts nothwendig gewordene, $-0,4^{\circ}$ betragende Correction in Anwendung gebracht.

Im Siedegefäße befand sich eine reichliche Menge von Platinstückchen, um eine gleichförmige Dampfbildung zu erzeugen.

Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der mit diesen drei Stoffen angestellten Beobachtungen. Die erste Columne enthält die Angabe der untersuchten Substanz, die zweite den Barometerstand B , die dritte die Niveaudifferenz h des Quecksilbers in den Gefäßen B und Q , beide gemessen bei der gerade herrschenden Temperatur von etwa 20° C.; die vierte Columne giebt die Differenz beider Größen $B-h$, die fünfte unter P_0 dieselbe reducirt auf 0° , also den im Apparate herrschenden Druck, gemessen durch eine Quecksilbersäule von 0° , die sechste den bei diesem Drucke beobachteten Siedepunkt T , die siebente den von Regnault für denselben Druck gefundenen Siedepunkt T_R , entnommen aus der von Regnault gegebenen graphischen Interpolation *) und endlich die letzte die Differenz $T-T_R$.

*) Relation des expériences etc., tom. II, pag. 574—581, planche 8. Paris 1847.

	<i>B</i>	<i>h</i>	<i>B—h</i>	<i>P₀</i>	<i>T</i>	<i>T_R</i>	<i>T—T_R</i>
	MM.	MM.	MM.	MM.	°	°	°
Wasser	755	202	553	551	90,6	91,8	— 0,7
"	"	403	352	351	79,2	79,7	— 0,5
"	"	505	250	249	71,0	71,5	— 0,5
"	"	604	151	150	60,3	60,2	+ 0,1
"	753	154	599	597	92,8	93,4	— 0,6
"	"	253	500	498	87,9	88,6	— 0,7
"	"	352	401	400	82,3	83,0	— 0,7
"	"	451	302	301	75,5	76,0	— 0,5
"	"	465	288	287	74,4	74,8	— 0,4
"	"	323	430	429	84,1	84,7	— 0,6
Alkohol	755	154	601	599	71,9	72,4	— 0,5
"	"	258	497	495	67,4	67,8	— 0,4
"	"	357	398	397	62,4	62,8	— 0,4
"	"	457	298	297	56,1	56,3	— 0,2
"	"	353	402	401	62,5	63,0	— 0,5
"	"	162	593	591	71,9	72,2	— 0,3
Schwefelkohlenstoff	"	155	600	598	38,7	39,1	— 0,4
"	"	253	502	500	33,7	33,9	— 0,2
"	"	358	397	396	27,4	27,5	— 0,1
"	"	459	295	294	20,0	19,5	+ 0,5

Die Uebereinstimmung mit Regnault's Bestimmungen ist eine sehr nahe; doch fällt sogleich auf, daß die meinigen fast alle etwas niedrigere Siedepunkte geben. Da die durchschnittliche Abweichung $0,4^{\circ}$ bis $0,5^{\circ}$ beträgt, also der Correction des Thermometers gerade gleich ist, so könnte man bei oberflächlicher Betrachtung auf die Vermuthung kommen, jene Correction sei irrthümlich bestimmt worden. Davon kann indessen keine Rede sein; vielmehr liegt, wie aus den Werthen der Differenz $T—T_R$ leicht ersichtlich ist, der Grund der Abweichung in dem Einflusse der den Apparat umgebenden Luft. Jene Differenz ist fast durchweg um so größer, je höher der Siedepunkt über der Temperatur der Luft liegt, welche bei diesen Beobachtungen etwa 19° C. betrug. In dem letzten Versuche mit Schwefelkohlenstoff wurde sogar der Siedepunkt um $0,5^{\circ}$ zu hoch gefunden, nämlich zu $20,0$ statt $19,5^{\circ}$ C., weil ein Wärmeverlust an die umgebende Luft von

derselben Temperatur nicht stattfinden konnte, und in Folge dessen eine geringe Ueberhitzung des Dampfes eintrat.

Dieser Fehler der Bestimmungen ist aber nicht der hier vorgeschlagenen Methode, sondern überhaupt unseren gewöhnlichen Siedepunktsbestimmungen in Kolben mit verhältnißmäßig nicht sehr weiten, daher der Abkühlung stark ausgesetzten Aufsätzen eigenthümlich. Da eine genaue Controle der Thermometer bekanntlich nicht in allen chemischen Laboratorien unbedingte Regel ist, die meisten Thermometer aber sehr bald etwas zu hoch zeigen, so mögen bei manchen der veröffentlichten Siedepunktsbestimmungen beide Fehler sich nahezu compensirt haben. Den Einfluß des Wärmeverlustes nach aufsen kann man leicht in der oben angegebenen Weise beschränken; ihn ganz zu beseitigen ist nur da möglich, wo erhebliche Quantitäten der zu untersuchenden Substanz zur Verfügung stehen, und erfordert jedenfalls besondere Vorrichtungen. Da es bei unseren Siedepunktsbestimmungen sich meist nur um relative Werthe handelt und Fehler von einem halben Grade oft ganz unvermeidlich sind, so wird man in der Regel bei dem üblichen Verfahren bleiben können. Es scheint mir aber wünschenswerth, dasselbe durch Anwendung des hier beschriebenen Apparates so zu vervollständigen, daß der Einfluß des Druckes auf den Siedepunkt jeder Substanz wenigstens innerhalb nicht gar zu enger Grenzen ermittelt werde.

Herr Dr. Paul Hässelbarth, Assistent am hiesigen Laboratorium, ist gegenwärtig mit Bestimmungen dieser Art beschäftigt. Es würde mir sehr angenehm sein, wenn die Herren Fachgenossen mir schwieriger zu erlangende chemisch reine Substanzen, in deren Besitz sie sich befinden, zur Benutzung bei dieser Arbeit anvertrauen wollten. Ich mache mich gern anheischig, dieselben nach geschehener Bestimmung der Siedepunkte unversehrt zurück zu liefern.

Bei der Einfachheit und leichten Handhabung des Apparates dürfte sich' übrigens dessen Einführung in die verschiedenen Laboratorien empfehlen. Herr Dr. Heinrich Geisler in Bonn ist erbötig, aufser den gläsernen Theilen des Apparates auch das Schränkchen nebst allem Zubehör zu liefern.

Carlsruhe, im October 1872.

Nachträgliche Bemerkung über das Meteor-eisen von Ovifak.

Von dem merkwürdigen Eisen von Ovifak in Grönland ist auch von Herrn Daubrée eine Analyse gemacht und mit sehr interessanten Bemerkungen über die Natur und den Ursprung dieses Eisens am 24. Juni und 29. Juli d. J. in den Comptes rendus mitgetheilt worden. Er hat den ungewöhnlichen Sauerstoffgehalt desselben bestätigt, das heisst bestätigt, dafs es einen grossen Theil des Eisens im oxydirten Zustand enthält; aber in Betreff der quantitativen Verhältnisse weichen seine Resultate von den von mir gefundenen *), namentlich in den Zahlen für den Eisengehalt, so sehr ab, dafs diese Abweichung, die Herr Daubrée, wie es scheint, aus rücksichtsvoller Höflichkeit mit Stillschweigen übergeht, weder auf Seiten eines so ausgezeichneten Analytikers, noch auf meiner Seite in einer fehlerhaften Bestimmung ihren Grund haben kann. Sie ist aber einfach daraus zu erklären, dafs wir zwei verschiedene Eisen zur Analyse genommen haben.

*) Diese Annalen 168, 247.

Schon Nordenskiöld macht auf die verschiedene Beschaffenheit der bei Ovifak gefundenen Eisenstücke aufmerksam, und Daubrée selbst unterscheidet drei Arten, die er mit 1, 2 und 3 bezeichnet. Zu seiner vollständigen Analyse diente das Eisen Nr. 1, das er als metallglänzend, sehr dunkelgrau, fast schwarz beschreibt. Den gesammten Eisengehalt in diesem fand er zu 71 pC. Von dem Eisen 2, in welchem er nicht alle Bestandtheile bestimmt zu haben scheint, sagt er, es sei metallglänzend und hellgrau, und enthalte 82 pC. Eisen. Dieses scheint das von mir analysirte Eisen zu sein, von dem ich angab, es sei vollkommen metallglänzend, von grauer Eisenfarbe, halb blätterigem, halb feinkörnigem Bruch, an der Luft vollkommen unveränderlich und enthalte 80,64 pC. Eisen. Sein spec. Gewicht, das von Daubrée leider nicht angegeben ist, fand ich = 5,82 bei $+ 20^{\circ}$ C. Es versteht sich, daß schon in Folge des ungleich eingesprengten Schwefeleisens in einer und derselben Eisenart die Mengen der Bestandtheile etwas variiren müssen. — Auffallend bleibt es, daß während nach Daubrée's Beobachtung eine frisch geschnittene Fläche dieses Eisens Nr. 2 schon nach wenigen Tagen feucht zu werden und zu rosten anfängt, das von mir analysirte, fast pfundschwere Stück noch jetzt, seit einem Jahr offen liegend, ganz unverändert geblieben ist und weder seinen Glanz verloren noch Eisenchlorür ausgeschwitzt hat.

W.

Zur Bestimmung der Harnsäure *);

von *Rich. Maly.*

Vor einiger Zeit hat E. Salkowski (Virchow's Arch. **52**, und Zeitschr. für analyt. Chemie **10**, 248) gelegentlich der Untersuchung von leukämischem Harn die Mittheilung gemacht, dafs bei der Ausfällung der Harnsäure mit Salzsäure eine beträchtliche Menge der ersteren in Lösung bleibt und der Wägung entgeht. Salkowski hat dann später in einer ausführlicheren Abhandlung (Pflüger's Archiv **5**, 210) seine Angaben durch eine grofse Zahl analytischer Daten noch einmal bekräftigt, zugleich aber auch in beiden Arbeiten den Weg angegeben, welcher dazu führt, diese der Salzsäurefällung entschlüpfte Harnsäure wieder zu gewinnen.

Dieser Weg war folgender. Das Filtrat von der wie sonst aus dem Harn durch Salzsäure gefällten und nach 24 oder 48 Stunden abfiltrirten Harnsäure wird mit Ammoniak übersättigt, nach mehrstündigem Stehen filtrirt und nun mit einer ammoniakalischen Silberlösung versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag enthält die noch vorhandene Harnsäure; er wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit gekocht, heifs filtrirt, das Filtrat auf ein kleines Volum gebracht und mit Salzsäure stark angesäuert. Die nach 24 Stunden ausgefallene Harnsäure wird wie sonst gesammelt.

In der zweiten oben citirten Abhandlung hat Salkowski dann die Abänderung angebracht, dafs er den salzsauren Harn nach der Entfernung der ersten Harnsäure nicht mit Ammoniak allein, sondern mit ammoniakalischer Magnesiamixtur ver-

*) Aus Pflüger's Archiv für Physiologie Bd. **6** vom Verfasser eingeschickt.

setzt, sofort filtrirt und dann, wie oben angegeben, ammoniakalische Silberlösung zufügt u. s. w.

Höchst bemerkenswerth waren die dabei erlangten Resultate, aus denen hervorging, daß die so gewonnene zweite Harnsäure wenigstens bei an Harnsäure nicht reichen Harnen eben so viel betragen kann, als die Harnsäure *A* (durch HCl gefällt), und daß unter allen Umständen die Harnsäure *B* (durch Silber gefällt) mehr betrug, als man nach den bekannten Löslichkeitsverhältnissen der reinen Harnsäure annehmen mußte. Mit Ausnahme von ein Paar + oder – abweichenden Zahlen war die durch Silberlösung aus 200 CC. Harn gefällte Harnsäuremenge in 24 Fällen (von 28 Bestimmungen) zwischen 0,026 und 0,044 Grm., während sich für die in 200 CC. Flüssigkeit gelöst bleibende Harnsäure nur 0,009 Grm. berechnen.

Schwanert (diese Annalen **163**, 153) fand bei Wiederholung der beschriebenen Methode Salkowski's viel kleinere Zahlen für die Harnsäure *B*, und kommt zu dem Schlusse, daß „die Menge der aus Harn durch Salzsäure und Silberlösung gefällten Harnsäure fast genau so groß ist, wie die Menge der aus Harn allein durch Salzsäure gefällten Harnsäure, nachdem ihr für je 100 CC. der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 Grm. zugerechnet worden sind“.

Bei Bestimmungen, welche ich genau nach Salkowski gemacht habe, wurden Harnsäurezahlen gewonnen, welche sich denen von Salkowski genau anschließen, nämlich 0,0386 bis 0,0468 (Harnsäure *B*) auf 200 CC. Harn, so daß ich nicht zweifle, daß durch die eigenthümlichen Lösungsverhältnisse, welche die Harnflüssigkeit ausübt, mehr Harnsäure der Salzsäurefällung entgehen kann, als dieß bei reinen Lösungen von harnsaurem Natron der Fall ist, und für solche Fälle stellt die Silbermethode ein sehr schätzbares Mittel vor.

Andererseits hat Prof. Ed. Hofmann in meinem Laboratorium zugleich mit mir an seinem eigenen Harn einige sol-

cher Bestimmungen angestellt und darin viel weniger Harnsäure *B* gefunden, 0,011 bis 0,014 Grm. auf 200 CC. Harn. Dieser Harn war aber auch ein solcher, der, mit Salzsäure in der üblichen Weise versetzt, *keine* oder nur unwägbare Spuren Harnsäure ausschied; für einen solchen Harn giebt es offenbar keine Correctur, abgeleitet aus der Löslichkeit der Harnsäure in salzsäurehaltigem Wasser, er müßte für frei von Harnsäure gelten, und nur die Fällung mit Silber giebt ein Mittel ab, zu sehen, ob wirklich die Harnsäure ganz fehlt, oder ob sie noch vorhanden ist.

Um zu sehen, *wie viel* von der der Salzsäurefällung *entgangenen* Harnsäure durch Salkowski's Methode noch erhalten werden kann, habe ich folgenden Versuch gemacht.

0,4934 Grm. reiner Harnsäure wurden in kalihaltigem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt; die nach 24 Stunden in weissen Blättchen abgeschiedene Harnsäure wog 0,4560 Grm., und Filtrat und Waschwasser betrug 590 CC.

Aus diesem Filtrat liefs sich nach Uebersättigen mit Ammoniak durch Zusatz von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung noch ein beträchtlicher Niederschlag erhalten, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt und wie oben weiter verarbeitet 0,0270 Grm. Harnsäure gab; daher

der Fällung mit HCl

davon mit Silberlösung

entgangen:

noch erhalten:

0,0374 Grm.,

0,0270 Grm.,

oder 72,2 pC. der mit HCl nicht mehr gefällten Harnsäure konnten nach dem Verfahren Salkowski's wieder erhalten werden. Theoretisch ist diese Menge noch gröfser, da die im Waschwasser der Harnsäure *B* gelöst gebliebene Menge ganz unberücksichtigt blieb.

Ausführlicher als mit der Bestätigung der Richtigkeit dieser Methode habe ich mich mit der *Natur* der Substanz

beschäftigt, welche durch ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von viel überschüssigem Ammon aus harnsäurehaltigen Flüssigkeiten gefällt wird. Die ganze Methode scheint sich beim ersten Blick darauf zu gründen, daß harnsaures Silber in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist.

Versetzt man eine verdünnte, mehr weniger freies Ammoniak enthaltende Harnsäurelösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so bleibt sie klar; es entsteht gar kein Niederschlag, erst bei längerem Stehen oder Erwärmen tritt durch Reduction eine graue oder schwarzbraune Trübung ein.

Wird hingegen zur Lösung des harnsauren Alkali's salpetersaures Silber ohne Ammoniak hinzugefügt, so entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag, wie bei der Schiff'schen Harnsäureprobe.

Daraus geht hervor, daß der unter den genannten Bedingungen im Harn bei Ausführung der Salkowski'schen Fällung entstehende flockige Niederschlag kein harnsaures Silber sein kann, denn dieses ist bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak löslich; folgende Reactionen zeigen, daß er vielmehr eine *Doppelverbindung* von harnsaurem Silber mit harnsaurem Alkali (oder Erdalkali) ist.

Bringt man zu dem klaren Gemisch von harnsaurem Ammon und ammoniakalischer Silberlösung einige Tropfen salpetersaures Kali oder Natron, oder auch Salmiak-, Kochsalz-, Glaubersalzlösung oder Magnesiamischung u. s. w., so entsteht sofort (überschüssiges Ammoniak vorausgesetzt) ein in allen Fällen gleich aussehender, leichter grobflockiger bis gelatinöser weißer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt, dann meist schmutzigweiß oder gelblich erscheint und fast alle Harnsäure enthält. Dieselbe Fällung erscheint, wenn man aus einer harnsäurehaltigen Flüssigkeit die Harnsäure wie gewöhnlich mit starker Salzsäure ausfällt, nach 24 oder 48 Stunden filtrirt und das nun ammoniakalisch ge-

machte Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung und einigen Tropfen von einer Lösung der oben genannten Salze versetzt. Letzterer Zusatz ist hier meist nicht nöthig, da schon durch das Absättigen der freien Salzsäure genug Salze in der Flüssigkeit sind, ebenso dann nicht, wenn vorher die Lösung bereits ein Kali-, Natron-, Magnesiasalz u. s. w. enthält. Dieser Fall trifft aber beim Harn immer zu.

Die Darstellung und Analyse gröfserer Mengen dieses Niederschlags war nicht ganz glatt und ohne Schwierigkeit auszuführen, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit, die zwar nicht so grofs ist, wie bei dem aus Harn gefällten Körper, aber doch immer eine Dunkelfärbung bedingt. Auch ein anhaltendes Waschen verträgt der Niederschlag nicht und wird er auf einmal mit *viel* Wasser übergossen, so tritt sichtlich Zersetzung ein, er wird fein pulverig und geht oft ganz durchs Filter. Er wurde deshalb nur mit kleinen Wassermengen gewaschen, zwischen dicken Papierlagen geprefst und im Vacuum getrocknet, stellte dann schwere klingende Stücke von braunem Glanz dar, nicht ganz ohne eingetretene Reduction, aber doch ausreichend rein, um durch die Analyse ihn als ein Silberdoppelsalz zu erkennen.

1) Etwa 3 Liter einer Lösung von Harnsäure in Ammoniak wurden mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt und mit Gypswasser der Niederschlag hervorgerufen. Letzterer war schmutzig weifs, flockig, und stellte trocken bronceartig glänzende spröde Stücke dar.

Zur Analyse wurde er wie die folgenden in verdünnter Salpetersäure gelöst, was, durch Erwärmen unterstützt, unter Gasentwicklung und Zersetzung der Harnsäure leicht stattfindet, verdünnt, das Silber mit Salzsäure und iu Filtrat der Kalk mit Oxalsäure und Ammon gefällt.

0,7712 Grm. Substanz gaben 0,3710 Chlorsilber und 0,0860 kohlensauren Kalk und kleine Mengen Ammoniak, die nicht direct bestimmt wurden.

Er enthält daher 36,3 pC. Silber und 4,4 pC. Calcium, während ein Doppelsalz von harnsaurem Silbercalcium ($C_5H_2AgCaN_4O_3$) 36,7 pC. Ag und 6,7 pC. Ca verlangt. Eine kleine Menge Kalk war durch Ammonium vertreten.

2) Harnsaures Silberkalium. Eine Lösung von Harnsäure in Ammon wurde mit ammoniakalischer Silberlösung und dann mit Salpeterlösung versetzt. Niederschlag flockig-schleimig weiß, schrumpft ungemein stark beim Trocknen und sieht dann wie der vorige aus.

0,4138 Grm. Substanz gaben 0,2545 AgCl und 0,0313 K_2SO_4 nebst etwas Ammoniak.

Er enthält daher 46,27 pC. Ag, 3,40 pC. K und ist also ein sehr silberreiches Urat, das beiläufig einer Doppelverbindung von harnsaurem Silber mit harnsaurem Silberkalium: $C_5H_2Ag_2N_4O_3 + C_5H_2AgKN_4O_3$ entspricht, welche 46,6 pC. Ag und 5,6 pC. K verlangt. Eine kleine Menge Kalium war auch hier durch Ammonium ersetzt, das beim Uebergießen der getrockneten Verbindung mit verdünnter kalter Natronlauge leicht nachgewiesen wurde. Direct bestimmt wurde das Ammoniak in folgendem Niederschlag.

3) Harnsaures Silbermagnesium. Gießt man zu einer ammoniakalischen Harnsäurelösung Magnesiamischung, so fällt (wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt) ein weißer Niederschlag von harnsaurer Magnesia; das klare Filtrat davon giebt dann auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung noch einen reichlichen flockig-schleimigen Niederschlag. Er hielt das Aus-süßen besser aus, als die übrigen, wurde aber dann noch beim Trocknen im Vacuum dunkelfarbig.

0,6120 Grm. gaben 0,2765 Chlorsilber, 0,0805 pyrophosphorsaure Magnesia und Ammoniak, entsprechend dem Aequivalent von 0,0875 Platin.

Er enthielt daher 34,0 Grm. Silber, 2,84 Grm. Magnesium und 1,59 pC. Ammonium, war demnach ein Gemenge von harnsaurem Silbermagnesium und harnsaurem Silberammonium.

4) Harnsaures Silberammonium. Es ist schon erwähnt, daß die Lösung von Harnsäure in Ammoniak nach Silberzusatz auch durch Salmiak in gleicher Weise, wie mit Salpeter u. s. w. gefällt wird. Dieser Niederschlag enthält getrocknet sehr viel Ammoniak und ist im Wesentlichen ein Gemenge von harnsaurem Ammonium; aber er hält auch noch immer einen Rest Chlor, so daß er beim Auflösen in Salpetersäure etwas Chlorsilber zurückläßt.

Da es sich übrigens nicht gehandelt hat, derlei Verbindungen genauer zu beschreiben, sondern nur zu sehen, aus was diese Niederschläge bestehen, deren Salkowski sich bediente, die in Lösung nach der Salzsäurefällung gebliebene Harnsäure wieder zu gewinnen, so habe ich die genannten Versuche für genügend befunden.

Es wären danach folgende Punkte hervorzuheben :

1) Harnsaures Silber scheint ein für sich nicht existenzfähiger Körper zu sein.

2) In viel freiem Ammoniak ist Harnsäure zugleich mit Silberoxyd als klare Flüssigkeit löslich, wenn andere Salze darin nur in kleiner Menge sich vorfinden.

3) Bei Gegenwart von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden und freiem Ammoniak giebt die Harnsäure mit Silber in verschiedenen Verhältnissen Doppelsalze, die weiß, gelatinös-flockig und sehr schwer (viel schwerer als freie Harnsäure) löslich sind. Sie sind vorzüglich geeignet, kleinere Mengen Harnsäure, welche durch Salzsäure nicht mehr ausgefällt werden, auszufällen und nachzuweisen.

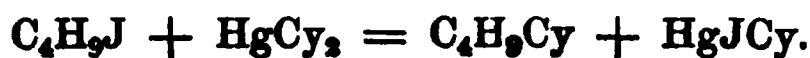
Medicinisch - chemisches Universitäts - Laboratorium in Innsbruck, Juli 1872.

Ueber die Trimethylelessigsäure, eine neue isomere Valeriansäure;

von A. Butlerow *).

Tertiäres Butyljodür setzt sich mit Cyankalium in alkoholischer Lösung leicht um. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaction in einigen Stunden vollendet; die braun gewordene Flüssigkeit enthält dann kein Jodür mehr. Eben so verhält sich das Butyljodür gegen wässrige Cyankaliumlösung, wenn es damit während einiger Stunden zusammengeschüttelt wird. In beiden Fällen erhält man bei der Destillation der Mischung flüchtige Producte von widrigem Geruch, die jedoch nur wenig Butylcyanür enthalten; denn bei Behandlung mit Kali liefern sie immer nur Spuren von flüchtiger Säure. Der mittelst alkoholischer Cyankaliumlösung erhaltene flüchtige Körper destillirt ohne constanten Siedepunkt größtentheils unterhalb 80°; Butylcyanür müßte jedenfalls einen höheren Siedepunkt zeigen. Der fragliche Körper scheint denn auch der Hauptsache nach aus Aethylbutyläther zu bestehen und nur wenig Cyanür und Isocyanür zu enthalten. Das mit wässrigem Cyankalium erhaltene flüchtige Product siedet größtentheils gegen 80° und ist nichts Anderes als Trimethylcarbinol mit Spuren der erwähnten Cyanverbindungen.

Die Ueberführung des Jodürs in Cyanür gelang mir endlich durch Anwendung von Cyanquecksilber. Man braucht 1 Mol. Cyanquecksilber um 1 Mol. Jodür vollständig zu zersetzen; demnach geht die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich :



*) Aus d. Bulletin de l'acad. imp. de sc. de St. Pétersbourg vom Verfasser mitgetheilt.

Die Reaction tritt fast augenblicklich ein, ist sehr lebhaft und von Wärmeentbindung begleitet; zugleich entwickelt sich etwas Isobutylen und Blausäure. Wendet man nicht über 20 Grm. von beiden Ingredienzien zusammen an, so kann man dieselben auf einmal in einem in Eiswasser tauchenden Kolben miteinander vermischen; die Reaction geht dann allmählig vor sich und es entwickelt sich nur wenig Isobutylen. Bei Anwendung größerer Mengen, selbst wenn man das Cyanquecksilber dem stark abgekühlten Jodür zufügt, wird die Reaction stürmisch und schwer zu mässigen; es entwickelt sich dann viel Isobutylen. Am Besten giebt man das Cyanquecksilber in Krystallen in einen mit umgekehrtem Kühler verbundenen und in kaltes Wasser tauchenden Kolben und läßt das Jodür langsam, Tropfen für Tropfen, zufließen. Auch so ist die Reaction anfänglich sehr lebhaft, sie wird aber ruhiger in dem Mafs, als das Cyanquecksilber sich mit den Producten der Reaction tränkt. Wahrscheinlich würde man zweckmäfsig das Cyanquecksilber mit Glaspulver oder Sand vermischen, doch konnte ich dies aus Mangel an Material nicht mehr probiren.

Nach Beendigung der Reaction hat man im Kolben eine röthlich-braune Masse von harzigem Aussehen, welche der Glaswand fest anhaftet. Man setzt jetzt Wasser und Cyankalium zu und destillirt so lange, bis man keine Oeltropfen mehr übergehen sieht. Der Zusatz von Cyankalium ist nothwendig, um die harzige Masse, welche darin grösstentheils löslich ist, von der Kolbenwandung abzulösen; ohne diese Vorsicht würde der Kolben beim Erhitzen fast unfehlbar springen. Das Destillat bildet zwei Schichten, die untere ist blausäurehaltiges Wasser, die obere ölige enthält das gesuchte Cyanür neben etwas Isocyanür, dem es seinen unangenehmen Geruch verdankt, und Kohlenwasserstoffe. Um das Isocyanür zu entfernen wird das Oel mit concentrirter Salzsäure geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die salzsaure Lösung

hinterläßt beim Verdunsten einen Salzurückstand, der mit Kali Pseudobutylamin entwickelt. Nach Entfernung des Isocyanürs wurde das Oel über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die zwischen 90 und 120° übergehende Portion war von starkem, dem der bittern Mandeln und der Blausäure ähnlichem Geruch und gab bei der Behandlung mit Kali verhältnißmäfsig am meisten von der neuen Säure. Da sich bei der Destillation gegen 103° die Siedetemperatur etwas constant zeigte, so ist dies wahrscheinlich der Siedepunkt des neuen Nitrils.

Ein grofser Theil des Productes destillirt jedoch erst bei höherer Temperatur, bei 120 bis 170° und noch darüber. Dieser Theil enthält noch Spuren von Nitril, welches offenbar durch die Destillation nicht vollständig abgetrieben wird, seiner Hauptmasse nach wird er jedoch von Kali gar nicht angegriffen. Nach der Zerstörung des Nitrils durch Erhitzen mit Kali bleibt ein Oel, das nicht mehr nach Nitril riecht, auf Natrium nicht einwirkt, sich aber energisch mit Brom verbindet. Wahrscheinlich hat man es hier mit einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen zu thun, die einer Condensation des bei der Reaction gebildeten Isobutylens ihre Entstehung verdanken. Die Menge dieser Kohlenwasserstoffe ist immer verhältnißmäfsig sehr grofs; nach der Menge von Säure zu schliessen, die man aus einer gegebenen Menge Jodür erhält, entsteht immer beträchtlich mehr Kohlenwasserstoff, als Cyanür.

Da mir nur eine beschränkte Menge von Material zur Verfügung stand, verzichtete ich darauf, das Cyanür zu reinigen und zu analysiren; ich zog es vor, die ganze Menge des aus Butyljodür und Cyanquecksilber erhaltenen Productes nach Entfernung des Isocyanürs zur Darstellung der neuen Säure zu verarbeiten. Durch alkoholische Kalilösung wird das Nitril im zugeschmolzenen Rohr bei 100° leicht zersetzt; um jedoch ohne Gefahr des Verlustes einer so kostbaren Substanz der

völligen Umsetzung sicher zu sein, erhitze ich die Mischung in einem kleinen mit Silber gefütterten Autoclaven von Gussstahl auf 110 bis 120°. Ammoniak entwickelte sich ziemlich reichlich; auf Zusatz von Wasser schieden sich die Kohlenwasserstoffe als Oelschicht auf der alkalischen Lösung ab; sie wurden dann durch Destillation entfernt. Der wässrige Rückstand wurde mit Kohlensäure gesättigt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Alkohol behandelt, welcher das Kalisalz der Trimethylelessigsäure auszieht. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedunstet und mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich die Säure in Form einer bräunlich-gelben Oelschicht an der Oberfläche abschied. Setzt man verdünnte Schwefelsäure allmähig zu einer concentrirten wässrigen Lösung des Kalisalzes, so bemerkt man zuerst keine Oelabsonderung, vielmehr erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei und die Abscheidung der Säure beginnt erst, wenn man schon eine ziemliche Menge von Schwefelsäure zugesetzt hat; offenbar bildet sich hier ein dem bekannten zweifach-essigsauren Kali entsprechendes Salz der Trimethylelessigsäure.

Die Trimethylelessigsäure scheidet sich anfänglich ölförmig ab, sie wird jedoch leicht fest; manchmal erstarrt sie schon über der wässrigen Salzlösung, aus der sie ausgeschieden wurde; durch völliges Trocknen zuerst mit entwässertem schwefelsaurem Natron, schliesslich mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man sie immer in festem Zustand; sie stellt dann eine krystallinische Masse dar, im Aussehen ähnlich dem Trimethylmethan. Hier wie in anderen Fällen sieht man wieder die Gegenwart von Methylgruppen den festen Zustand der Verbindung bedingen. Die neue Säure ist flüchtig ohne Zersetzung; sie ging bei der Destillation zwischen 160,5 und 161,5° über; das Destillat war farblos und erstarrte sofort.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei wurden Zahlen erhalten, welche der Formel $C_5H_{10}O_2$ entsprechen.

0,3190 Grm. gaben 0,6965 Kohlensäure und 0,2890 Wasser.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
C	59,54	58,82
H	10,06	9,80.

Nach Eigenschaften und Entstehungsweise kommt der neuen Säure unzweifelhaft die in der Formel



ausgedrückte Constitution und der Name *Trimethylelessigsäure* zu.

Die Trimethylelessigsäure stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, feste, durchscheinende, halb krystallinische Masse dar. Nahe an der Glaswandung ist die Masse durchsichtig wie Eis, während sie im Inneren durch die Krystallisation weiß erscheint. Sie schmilzt und erstarrt bei 34 bis 35° und während des Erstarrens bemerkt man sehr deutlich die krystallinische Structur. In Wasser ist die Säure nur wenig löslich, sie schwimmt darauf, ohne zu schmelzen. Ihr Geruch, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwach, erinnert an den der Essigsäure und der gewöhnlichen Valeriansäure, ohne jedoch so ausgesprochen und so unangenehm zu sein. Sie schmeckt stark sauer und stechend.

Trimethylelessigsaurer Baryt, $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$, wird erhalten durch Sättigen der Säure mit Barytwasser und Abscheidung des Barytüberschusses durch Kohlensäure. Nach vorsichtigem Abdampfen erstarrt die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Brei feiner sternförmig gruppirter Nadeln. Beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr langsamem Erkalten einer heißen concentrirten Lösung erhält man das Salz in langen farblosen dünnen glänzenden Prismen, die federförmig gruppirt sind. Die so erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie schon bei gewöhnlicher

Temperatur über Schwefelsäure abgeben, indem sie blind werden, ohne jedoch ihre Form zu verlieren. In Wasser ist das Salz sehr löslich, wird aber nur schwierig davon benetzt. Auf Wasser geworfen zeigen die Krystalle lebhafte Rotation. Beim Sieden wird die wässrige Lösung des Salzes unter Entweichen saurer Dämpfe alkalisch, wie dies auch bei den anderen isomeren Valeriansäuren der Fall ist.

Die Zusammensetzung des Barytsalzes ergibt sich aus folgenden Bestimmungen.

0,4510 Grm. des frisch krystallisirten und rasch zwischen Fließpapier abgetrockneten Salzes verloren bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure 0,0955; dies entspricht 21,17 pC. Krystallwasser, während sich nach obiger Formel 20,98 pC. berechnen. Bei 100° erlitt die so getrocknete Probe keinen weiteren Gewichtsverlust.

0,5090 Grm. etwas länger zwischen Fließpapier getrocknetes Salz verloren bei 100° 0,1050, entsprechend 20,60 pC. Wasser; bei 140 bis 160° war kaum eine weitere Gewichtsabnahme zu bemerken.

0,1470 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure gefällt 0,0990 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂) ₂ Ba
Ba	39,60	40,41.

Trimethylessigsäures Silber, C₅H₉O₂Ag, wird durch Fällen einer mäßig concentrirten Lösung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silber in kleinen weissen glänzenden Flittern erhalten. Es ist wasserfrei, wenig in Wasser löslich und wird vom Wasser schwer benetzt; am Licht bräunt es sich etwas. Eine kochend gesättigte wässrige Lösung setzt es beim Erkalten in kleinen, ziemlich langen, dünnen und leichten, büschelförmig vereinigten Blättchen ab, welche im Aussehen an Benzoësäure und auch etwas an essigsäures Silber erinnern. Aus einer durch einige Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in kleinen nadelförmigen Krystallen von

geringem Glanz ab. Das Silbersalz der gewöhnlichen Valeriansäure verhält sich nach Erlenmeyer und Hell in dieser Beziehung gerade entgegengesetzt, indem es aus neutraler Lösung in kleinen dendritischen Fäden, aus der mit Essigsäure versetzten Lösung dagegen in breiten glänzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz mit Lebhaftigkeit und hinterläßt metallisches Silber von blendender Weifse. Die Silberbestimmung entspricht der obigen Formel.

0,2365 Grm. hinterliefsen 0,1215 Silber.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für
Ag	51,37	$C_5H_9O_3Ag$
		51,67.

St. Petersburg, 2/14. Mai 1872.

Zur Kenntnifs des Nicotins;

von Dr. H. Weidel.

(Der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1872.)

(Eingelaufen den 6. November 1872.)

Diamine scheinen als Naturproducte sehr selten zu sein, wenigstens kennt man bis jetzt nur zwei derselben, das Nicotin und das Spartein.

Wenn unsere Kenntnisse über diese Basen noch ziemlich lückenhaft sind, so rührt das wohl vornehmlich daher, daß sie theure Präparate sind, von denen man nicht oft größere Mengen zur Verfügung hat.

Um so mehr bin ich daher Herrn Ministerialsecretär K o s c h zu Dank verpflichtet, welcher die Güte hatte, mir mehrere Unzen Nicotin für eine nähere Untersuchung zu überlassen.

Eine andere Quantität, die zu benutzen mir Herr Professor Hlasiwetz freundlichst erlaubte, war vor längerer Zeit schon der Sammlung des hiesigen Laboratoriums von Herrn Hofrath v. Schrötter einverleibt worden.

In der Literatur über das Nicotin finden sich bis auf die neuere Zeit nur Verbindungen desselben angeführt, welche seine Formel $C_{10}H_{14}N_2$ als die eines tertiären Diamins beweisen :

Salze, Doppelsalze, Paarungen mit den Haloidverbindungen der Alkohol- und Säureradicale, und ein Bromsubstitutionsproduct mit Br_2 statt H_2 , welches die Verbindungsfähigkeit des ursprünglichen Nicotins noch ganz zu besitzen scheint *).

Nur die letzte Untersuchung, die darüber vorliegt, lieferte auch ein charakteristisches Zersetzungsproduct.

Huber **) oxydirte das Nicotin mit Chromsäure und erhielt eine Säure, die er in einer späteren Mittheilung ***) als Pyridincarbonsäure bezeichnete. Aus dieser konnte er eine flüchtige Base von der Formel C_5H_5N (Pyridin) gewinnen.

Huber's Mittheilungen sind indess nur sehr kurze Notizen, denen keine Zahlen beigegeben sind; auch ist nicht angeführt, wie man nach der Oxydation zu verfahren habe, um die Pyridincarbonsäure abzuscheiden.

Ich mußte indess auf Huber's Versuche zurückkommen und sie wiederholen, nachdem ich selbst durch Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure erhalten hatte, die etwas ungewöhnliche Verbindungsverhältnisse zeigt.

*) Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Nicotinverbindungen geben A. und Th. Husemann in ihrem vortrefflichen Werke „über die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht.“

**) Diese Annalen 141, 277.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 849.

Auf die ausführliche Untersuchung dieser Säure habe ich auch den größten Theil meines Materials verwendet *), nachdem mir andere Zersetzungsversuche keine brauchbaren Resultate ergeben hatten; so die Einwirkung des Monochlor-essigäthers bei erhöhtem Druck und Temperatur (mit Methylamin liefert dieser Aether bekanntlich Sarkosin; Volhard), dann die Einwirkung von Phosphorchlorür und Acetylchlorid (eine Wiederholung der Hofmann'schen Reaction); die Uebertragung des von Werthheim beim Coniin angewandten Verfahrens, mit salpetriger Säure Azoconhydrin und daraus mit wasserfreier Phosphorsäure Conylen zu erhalten, auf das Nicotin; endlich die Umsetzung von salpetrigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Nicotin zu einem salpetrigsauren Nicotin, welches in der Hitze in Stickstoff und eine alkoholähnliche Verbindung hätte zerfallen sollen.

Die ersten drei Reactionen führten nur zu harzigen Massen, aus denen reine Verbindungen nicht darzustellen waren; bei letzterer aber wurde der größte Theil des Nicotins unverändert wieder erhalten.

Nicotinsäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Nicotin ist bisher sehr unvollkommen studirt *); gleichwohl ist es nicht schwer zu finden, daß das Endproduct dieser Oxydation eine Säure ist, die fast ohne die Bildung von secundären Producten,

*) Dasselbe hatte mir nach der Destillation im Wasserstoffstrom bei der Analyse ergeben :

0,2855 Grm. Substanz gaben 0,7751 Kohlensäure und 0,2295 Wasser; daraus

	Gefunden	$C_{10}H_{14}N_2$
C	74,04	74,07
H	8,95	8,64.

**) Vgl. hierüber Gmelin 8, 214.

und in nahezu der aus der Formel dieser Säure berechneten Menge erhalten wird.

Ich nenne die Verbindung eine Säure, weil sie sauer reagirt und stark sauer schmeckt; allein sie hat nach Art der Amidosäuren auch das Vermögen, sich starken Säuren gegenüber basisch zu verhalten, und in der That gewinnt man sie zunächst in der Form einer Verbindung mit Salpetersäure.

Nach der folgenden Vorschrift wird man sie stets leicht darstellen können :

Man tröpfelt in 25 Theile gut abgekühlter rauchender Salpetersäure, die sich in einem geräumigen Kolben befindet, unter fortwährendem Schwenken 1 Theil Nicotin ein, mit der Vorsicht, die Reaction nicht allzu heftig werden zu lassen, und nöthigenfalls den Kolben neuerdings durch Eiswasser abzukühlen. (Bei Anwendung dieser verhältnißmäfsig grossen Menge Salpetersäure ist verhindert, dafs sich als nächstes Product eine harzige Masse bildet, welche sich nur sehr unvollständig weiter oxydiren läfst.)

Man läfst, nachdem alles Nicotin eingetragen ist, ganz allmählig den Kolben eine Temperatur von 20 bis 25° annehmen, worauf sich eine heftige, ziemlich stürmisch verlaufende Reaction einstellt, die von einer massenhaften Entwicklung rother Dämpfe begleitet ist. Wenn sie fast zu Ende ist, wird die Flüssigkeit so lange gekocht, bis sie ihre gelbrothe Farbe verloren und eine weingelbe angenommen hat; man bringt nun alles in eine Schale und dampft auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups ein.

In der Regel beginnt schon nach einigen Stunden eine rasch fortschreitende Krystallisation körniger Krystalle, die zuletzt die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Man saugt mittelst einer Bunsen'schen Pumpe die

Mutterlauge ab, die nach einer erneuerten Behandlung mit rauchender Salpetersäure noch weitere Mengen liefert *).

Die rohe, fast farblose Krystallmasse besteht nur aus der salpetersauren Verbindung des Oxydationsproducts und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht ganz rein erhalten.

Die reine Verbindung bildet kleine Krystalle, deren Salpetersäuregehalt leicht durch die gewöhnlichen Reactionen zu constatiren ist. Die Analysen derselben sind weiter unten angeführt.

Um daraus die organische Säure abzuscheiden, benutzt man ihre Fähigkeit, mit Silber eine unlösliche Verbindung einzugehen. Man sättigt die noch warme Lösung der Salpetersäureverbindung mit Ammoniak ab, wobei die Flüssigkeit, wenn die Substanz nicht ganz rein war, schwach gelb wird und einen moschusähnlichen Geruch annimmt.

Hierauf versetzt man dieselbe mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis in einer filtrirten Probe kein Niederschlag mehr entsteht, bringt die breiig gewordene Masse auf ein Leinwandfilter, wäscht etwas nach, und presst zuerst mit der Hand, zuletzt in einer Schraubenpresse trocken.

Dann zerreibt man den Presskuchen mit Wasser in einer Reibschale zu einem gleichmäßigen Schlamm, verdünnt etwas, erhitzt und zersetzt mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte wasserklare Flüssigkeit braucht nicht weit eingedampft zu werden, um bald zu krystallisiren. Es schießen meist concentrisch gruppirte Krystallbüschel an, die man nöthigenfalls mit Thierkohle völlig entfärben kann.

*) Die schon von Henry gemachte Beobachtung, daß bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure keine Oxalsäure entsteht, ist vollkommen richtig.

Die Nicotinsäure krystallisirt gut und so vollständig, dafs die Mutterlaugen nur wenig mehr enthalten. Sie hat folgende Eigenschaften : Ihr Geschmack ist stark und rein sauer ; kaltes Wasser löst wenig, siedendes völlig, Alkohol beim Kochen leicht, Aether fast gar nicht. Beim Erhitzen schmilzt sie und ist vollständig sublimirbar. Sie zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze, und in ihrer wässerigen Lösung entstehen mit Metallsolutionen Niederschläge nur dann, wenn sie zuvor durch ein Alkali abgesättigt wurde ; nur eine Silber-solution giebt auch ohne Absättigung eine weifse Fällung. Beim Erhitzen mit Kalk entwickelt sich sofort der penetrante Geruch des Dippel'schen Thieröls. Die Nicotinsäure besitzt kein Krystallwasser.

Ihre Analysen führen zu der Formel $C_{10}H_8N_2O_8$.

- I. 0,2991 Grm. Substanz gaben 0,6497 Kohlensäure und 0,1116 Wasser.
- II. 0,2747 Grm. Substanz gaben 0,5944 Kohlensäure und 0,1072 Wasser.
- III. 0,2649 Grm. Substanz gaben 0,5735 Kohlensäure und 0,0948 Wasser.
- IV. 0,2592 Grm. Substanz gaben 0,5586 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.
- V. 0,2938 Grm. Substanz gaben 36,0 CC. Stickstoff bei 16,6° C. und 739,9 MM.
- VI. 0,2817 Grm. Substanz gaben 34,1 CC. Stickstoff bei 17,2° C. und 748,2 MM.
- VII. 0,2976 Grm. Substanz gaben 37,4 CC. Stickstoff bei 22,9° C. und 746,1 MM.
- VIII. 0,2685 Grm. Substanz gaben 33,6 CC. Stickstoff bei 22,5° C. und 748,1 MM.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	59,24	59,02	59,06	58,78	—	—	—	—
H	4,15	4,35	3,98	4,01	—	—	—	—
N	—	—	—	—	13,86	13,83	13,91	13,91.

Die Formel $C_{10}H_9N_2O_3$ verlangt in 100 Theilen :

Gefunden im Mittel

C	58,82	59,02
H	3,92	4,12
N	13,72	13,87.

Salpetersäureverbindung. — Sie entsteht direct durch Auflösen der Nicotinsäure in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration. Beim Auskühlen der Lösung schießt die Verbindung in farblosen Krystallblättern oder kurzen Prismen an, die man auf einer feinen Thonplatte von der sauren Lauge befreit.

Ihre Zusammensetzung ist die gleiche, wie die jener Verbindung, die aus der Oxydation des Nicotins hervorgeht.

Bei den nachstehenden Analysen sind die mit IV. und VIII. bezeichneten die des durch Auflösen der Nicotinsäure in Salpetersäure erhaltenen Salzes.

- I. 0,345 Grm. Substanz gaben 0,5132 Kohlensäure und 0,1063 Wasser.
- II. 0,2797 Grm. Substanz gaben 0,4100 Kohlensäure und 0,0846 Wasser
- III. 0,3135 Grm. Substanz gaben 0,4635 Kohlensäure und 0,0913 Wasser.
- IV. 0,2954 Grm. Substanz gaben 0,4364 Kohlensäure und 0,0873 Wasser.
- V. 0,2724 Grm. Substanz gaben 39,0 CC. Stickstoff bei 17,0° C. und 748,7 MM.
- VI. 0,2350 Grm. Substanz gaben 33,7 CC. Stickstoff bei 16,3° C. und 749,3 MM.
- VII. 0,3015 Grm. Substanz gaben 44,1 CC. Stickstoff bei 16,8° C. und 746,5 MM.
- VIII. 0,2833 Grm. Substanz gaben 41,2 CC. Stickstoff bei 18,4° C. und 748,5 MM.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	40,54	39,98	40,32	40,29	—	—	—	—
H	3,42	3,35	3,24	3,28	—	—	—	—
N	—	—	—	—	15,99	16,45	16,67	16,49.

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 0,3800 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0350 Wasser.
 II. 0,3135 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0773 Wasser.

	I.	II.
H ₂ O	9,21	9,5.

Salzsäureverbindung. — Warme concentrirte Salzsäure löst Nicotinsäure und liefert ziemlich leicht diese Verbindung, die je nach der Concentration entweder als sandiges Krystallmehl, oder in der Form ziemlich regelmäßig ausgebildeter prismatischer Krystalle erhalten wird.

Die Analyse ergab :

- I. 0,4131 Grm. Substanz gaben 0,3710 Kohlensäure und 0,1842 Wasser.
 II. 0,2896 Grm. Substanz gaben 27,4 CC. Stickstoff bei 15,6° C. und 749,5 MM.
 III. 0,3541 Grm. Substanz gaben 0,3485 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

C	46,50
H	3,61
N	10,91
Cl	20,15.

Verbindung mit Bromwasserstoff. — Sie entsteht wie die vorige und theilt auch die äußeren Eigenschaften derselben.

Die Analyse ergab :

- I. 0,3144 Grm. Substanz gaben 0,3181 Kohlensäure und 0,0919 Wasser.
 II. 0,3363 Grm. Substanz gaben 25,1 CC. Stickstoff bei 16° C. und 748,7 MM.
 III. 0,4962 Grm. Substanz gaben 0,4339 Bromsilber.

In 100 Theilen :

C	37,14
H	3,25
N	8,57
Br	37,21.

Verbindung mit Schwefelsäure. — Sie wird aus einer Lösung von Nicotinsäure in Schwefelsäure, die mit ihrem

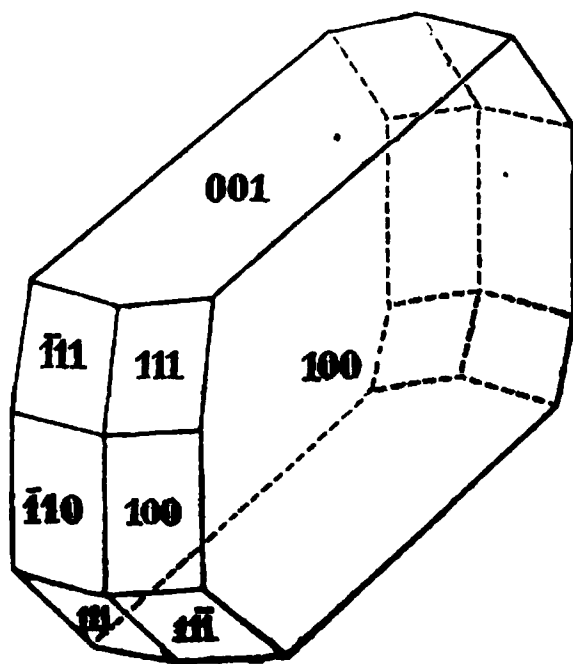
gleichen Volum Wasser verdünnt ist, durch Weingeist farblos krystallinisch gefällt. Sie ist auferordentlich löslich in Wasser und läßt sich darum ohne Weingeistzusatz kaum umkrystallisiren.

Salzsaures Platindoppelsalz. — Diese prachtvoll krystallisirende Doppelverbindung entsteht, wenn man einer Lösung von Nicotinsäure in Salzsäure eine concentrirte Lösung von Platinchlorid zumischt. Nach einiger Zeit beginnt die Bildung auferordentlich schön ausgebildeter, großer, orangerother Krystalle, welche Herr Prof. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.

Krystallsystem : schief prismatisch.

$$a : b : c = 1,6233 : 1 : 1,8251, \quad ac = 73^{\circ}55'.$$

Beobachtete Flächen : 111, $\bar{1}11$, 100, 001, 110.



	Beobachtet	Berechnet
001 : 100	$= 106^{\circ}5'$	—
100 : 110	$= 57^{\circ}20'$	—
111 : 001	$= 71^{\circ}20'$	—
111 : 100	= —	$67^{\circ}7'$
$\bar{1}11$: 100	$= 113^{\circ}0'$	$112^{\circ}53'$
$\bar{1}11$: 001	$= 58^{\circ}0'$	$57^{\circ}35'$
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	= —	$55^{\circ}0'$
$\bar{1}11$: $\bar{1}11$	$= 57^{\circ}40'$	$57^{\circ}53'$
100 : $\bar{1}11$	= —	$115^{\circ}0'$
111 : $\bar{1}10$	= —	$27^{\circ}10'$
$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}0$	= —	$29^{\circ}37'$
$\bar{1}11$: $\bar{1}1\bar{1}$	= —	$93^{\circ}16'$
111 : $1\bar{1}1$	= —	$107^{\circ}32'$
$\bar{1}00$: 001	$= 73^{\circ}40'$	$73^{\circ}55'$
001 : $\bar{1}10$	$= 81^{\circ}30'$	$81^{\circ}24'$
110 : $\bar{1}10$	$= 65^{\circ}20'$	$65^{\circ}21'$
110 : $1\bar{1}0$	= —	$114^{\circ}40'$

Die Analyse ergab :

I. 0,3892 Grm. Substanz gaben 0,3346 Kohlensäure und 0,0723 Wasser.

- II. 0,3434 Grm. Substanz gaben 0,2895 Kohlensäure und 0,0709 Wasser.
- III. 0,4188 Grm. Substanz gaben 20,7 CC. Stickstoff bei 22,3° C. und 746,2 MM.
- IV. 0,5752 Grm. Substanz gaben 0,7359 Chlorsilber.
- V. 0,5052 Grm. Substanz gaben 0,6428 Chlorsilber.
- VI. 1,0474 Grm. Substanz gaben 0,3073 Platin.
- VII. 0,8525 Grm. Substanz gaben 0,2493 Platin.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	23,45	22,99	—	—	—	—	—
H	2,12	2,00	—	—	—	—	—
N	—	—	5,49	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	29,34	29,25
Cl	—	—	—	31,65	31,48	—	—

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 0,8432 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0546 Wasser.
- II. 1,4432 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0937 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
H ₂ O	6,47	6,49.

Erste Silberverbindung. — Ist der undeutlich krystallinische weisse Niederschlag, den Silbernitrat in der sauren Lösung der Nicotinsäure hervorbringt. Er ist lichtbeständig, kann aber nicht ohne Verlust lange gewaschen werden.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab :

0,3118 Grm. Substanz gaben 0,2456 Kohlensäure und 0,0435 Wasser.

0,5006 Grm. Substanz gaben 0,2397 Silber.

0,3051 Grm. Substanz gaben 22,3 CC. Stickstoff bei 22,3° C. und 741,5 MM.

In 100 Theilen :

C	21,48
H	1,55
N	8,32
Ag	47,88.

Zweite Silberverbindung. — Sie entsteht, wenn man eine mit Ammoniak abgesättigte Nicotinsäurelösung mit Silbernitrat versetzt, und stellt einen voluminösen, aufgequollenen, in Wasser schwer löslichen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag dar.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Zusammensetzung :

0,4235 Grm. Substanz gaben 0,2874 Kohlensäure und 0,0423 Wasser.

0,4235 Grm. Substanz gaben 0,2766 Silber.

0,3875 Grm. Substanz gaben 0,2520 Silber.

In 100 Theilen :

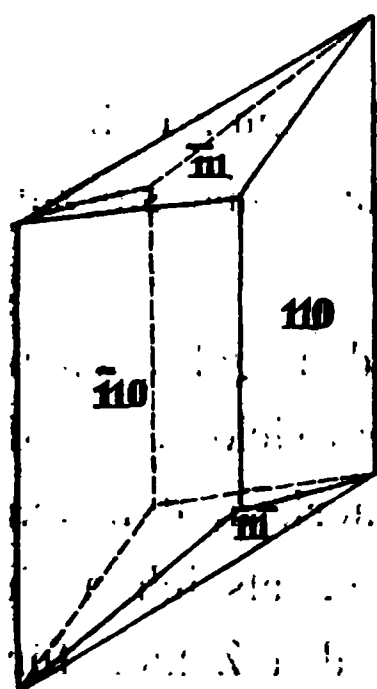
C	18,52	—
H	1,11	—
Ag	65,31	65,64.

Kalkverbindung. — Nächst dem Platindoppelsalz ist diese Kalkverbindung die schönste, welche die Nicotinsäure liefert. Sie kann dargestellt werden entweder durch directes, genaues Absättigen einer Nicotinsäurelösung mit Kalkmilch, oder durch Vermischen einer durch Ammoniak abgesättigten Nicotinsäurelösung mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung.

Wenn die Flüssigkeiten concentrirt waren, so bilden sich dann, und zwar ziemlich bald, kleine, aber sehr rein ausgebildete, farblose, schiefe Prismen. War dagegen die Lösung angemessen verdünnt, so entstehen grofse Krystalle von auferordentlicher Schönheit, welche den Längendurchmesser von einem halben Zoll erreichen können.

Einmal gebildet, sind sie im Wasser sehr schwer löslich. Auch die folgenden Angaben über ihre Messung verdanke ich Herrn Professor Ditscheiner.

Krystallsystem : schief prismatisch.

Beobachtete Flächen $\bar{1}11$. 110 .

	Beobachtet	Gefunden
$110 : \bar{1}10 =$	$72^{\circ}50'$	—
$110 : \bar{1}10 =$	$107^{\circ}25'$	$107^{\circ}10'$
$110 : \bar{1}11 =$	$82^{\circ}55'$	—
$\bar{1}10 : \bar{1}11 =$	$50^{\circ}10'$	—
$\bar{1}11 : \bar{1}11 =$	$59^{\circ}40'$	$59^{\circ}10'$

Die ziemlich stark glänzenden Flächen sind stark gestreift und trübten sich während der Winkelmessung ziemlich beträchtlich, so dass die gegebenen Winkelwerthe in ihren einzelnen Ablesungen um $\frac{1}{2}$ bis 1 Grad differirten.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab :

- I. 0,3235 Grm. Substanz gaben 0,6066 Kohlensäure und 0,0903 Wasser.
- II. 0,3546 Grm. Substanz gaben 0,6617 Kohlensäure und 0,0910 Wasser.
- III. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,5419 Kohlensäure und 0,0774 Wasser.
- IV. 0,6568 Grm. Substanz gaben 0,1298 Kalk.
- V. 0,4673 Grm. Substanz gaben 0,0898 Kalk.
- VI. 0,7618 Grm. Substanz gaben 0,3593 schwefelsauren Kalk.
- VII. 0,3124 Grm. Substanz gaben 32,8 CC. Stickstoff bei $16,5^{\circ}$ C. und 750,5 MM.

Zu den angeführten Analysen dienten Substanzen von drei verschiedenen Bereitungen.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	50,86	50,89	51,21	—	—	—	—
H	3,10	2,85	2,98	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	12,07
Ca	—	—	—	14,11	13,72	13,87	—

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 1,4210 Grm. Substanz gaben bei 115° getrocknet 0,3027 Wasser.
- II. 0,6445 Grm. Substanz gaben bei 115° getrocknet 0,1461 Wasser.

In 100 Theilen :

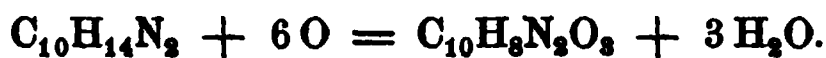
	I.	II.
H ₂ O	22,01	22,66.

Die Verbindungen der Nicotinsäure mit Baryum, Kalium, Natrium krystallisiren viel weniger gut und ich habe sie zur Analyse nicht weiter benutzt.

Ich habe es bis hierher verspart, aus den gefundenen Procenten der analysirten Salze Formeln zu entwickeln, und ich muß zu den nachstehenden im Voraus bemerken, daß ich mich zu ihrer Annahme erst entschlossen habe, als ich nach langer Rechnung fand, daß alle anderen mit den Zahlen für die freie Säure durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Die Verbindungen der Nicotinsäure sind, wenn man die Formel C₁₀H₈N₂O₃ zu Grunde legt, insofern ganz ungewöhnlich, als sie meistens das Verhältniß von zwei Moleculen Nicotinsäure zu drei Moleculen der damit vereinigten Säuren, Basen oder Salze aufweisen.

Ich darf auch nicht unerwähnt lassen, daß die Formel C₆H₅NO₂ nur im Stickstoffgehalt wesentliche Differenzen gegen die der Nicotinsäure aufweist. (C₆H₅NO₂ ist nämlich die Pyridincarbonensäure von H u b e r.) Aber diese läßt keine einfache Bildungsgleichung aus dem Nicotin zu, während der Vorgang bei der Bildung einer Säure von der Formel C₁₀H₈N₂O₃ sehr einfach sich ausdrücken läßt durch :



Damit stimmt auch die, wie schon gesagt, reichliche Ausbeute an dieser Verbindung überein, sowie ich deren Formel auch durch die weiter unten beschriebenen Zersetzungen stützen zu können glaube.

In ähnlicher Weise verhalten sich ferner nach S c h ü t z e n - b e r g e r (diese Annalen **108**, 347) einige N₂-enthaltende Alkaloide bei der Oxydation mit salpetriger Säure. Sie liefern sauerstoffreichere, wenngleich noch basische Verbindungen,

deren Kohlenstoffgehalt derselbe geblieben ist. (Oxy- und Bioxystrychnin und Oxycinchonin.)

Endlich sind auch viele der Verbindungen des Nicotins selbst so abweichend von der gewohnten Art zusammengesetzt, daß sich diese Abnormität auf die daraus entstehende Nicotinsäure nur zu übertragen scheint *).

Die folgende Zusammenstellung der gefundenen mit den nach den Formeln $C_6H_5NO_2$ und $C_{10}H_8N_2O_3$ berechneten Zahlen möge darüber urtheilen lassen, ob ich die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ wählen durfte.

Nicotinsäure, $(C_{10}H_8N_2O_3)$.

	$C_6H_5NO_2$	Gefunden im Mittel	$C_{10}H_8N_2O_3$
C	58,53	59,02	58,82
H	4,06	4,12	3,92
N	11,38	13,87	13,72.

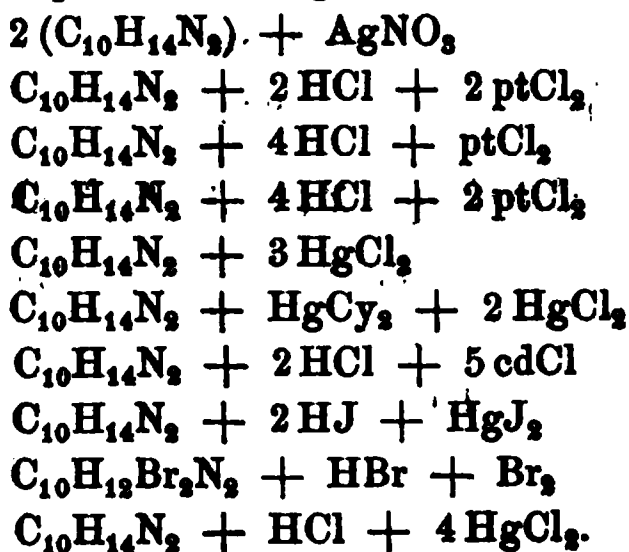
Salpetersäureverbindung, $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3NHO_3$.

	$C_6H_5NO_2 + NHO_3$	Gefunden im Mittel	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3NHO_3$
C	38,71	40,28	40,20
H	3,22	3,32	3,18
N	15,05	16,40	16,41.

Die lufttrockene Substanz wäre $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3NHO_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9,35	9,40.

*) Man kennt beispielsweise folgende Verbindungen des Nicotins :



Salzsäureverbindung, $2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{HCl}$.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl}$	Gefunden	$2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{HCl}$
C	42,48	46,50	46,37
H	8,54	8,61	8,66
N	8,26	10,91	10,82
Cl	20,96	20,15	20,57.

Bromwasserstoffsäure Verbindung, $2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{HBr}$.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HBr}$	Gefunden	$2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{HBr}$
C	35,29	37,14	36,86.
H	2,94	3,25	2,91
N	6,86	8,57	8,60
Br	39,21	37,21	36,86.

Salzsaures Platindoppelsalz, $2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{HCl} + 3\text{PtCl}_2$.

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{HCl} + \text{PtCl}_2$	Gefunden	$2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) + 3\text{HCl} + 3\text{PtCl}_2$
C	21,87	23,22	23,37
H	1,82	2,06	1,85
N	4,25	5,49	5,45
Pt	29,98	28,29	28,84
Cl	32,35	31,56	31,12.

Das lufttrockene Salz hätte die Zusammensetzung



	Berechnet	Gefunden
H_2O	6,55	6,48.

Erste Silberverbindung, $2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_3) + 3\text{AgNO}_3$.

	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$	Gefunden	$2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_3) + 3\text{AgNO}_3$
C	31,30	21,48	21,20
H	1,74	1,55	1,28
Ag	46,95	47,88	47,70
N	6,08	8,32	8,65.

Zweite Silberverbindung, $2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_3) + 3\text{Ag}_2\text{O}$.

	Gefunden	Berechnet
C	18,52	18,21
H	1,11	1,06
Ag	65,47	65,55.

Kalkverbindung, $2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CaN}_2\text{O}_3) + 3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CaN}_2\text{O}_3)$.

	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CaNO}_2$	Gefunden	Berechnet
C	50,70	50,98	51,19
H	2,81	2,94	2,73
N	9,85	12,07	11,94
Ca	14,09	13,90	13,77.

Das lufttrockene Salz wäre



	Gefunden	Berechnet
H_2O	22,33	22,59.

Die Nicotinsäure erleidet eine für ihre Constitution bezeichnende Zersetzung, wenn man ihr Kalksalz mit etwas zugemischtem Aetzkalk trocken destillirt. — Die Operation macht man zweckmässig mit nicht zu grossen Mengen auf einmal.

Man erhält ein bräunliches, trübes, öliges Destillat vom Geruche der Dippel'schen Basen. Dasselbe wurde so gereinigt, dass man es zuerst mit Wasserdämpfen umdestillirte, aus dem trüben, mit Oeltropfen erfüllten Destillat durch starke Aetzlauge die Base wieder abschied, die durch eine Bürette getrennte, nunmehr schon sehr wenig gefärbte Flüssigkeit mit Aetzkali trocknete und aus einem Retörtchen mit dem Thermometer umdestillirte.

Bis auf einen ganz kleinen Theil ging die neue Base zwischen 115 und 122° über, war vollständig ungefärbt, in Wasser ganz löslich, und ergab bei der Analyse die Procentgehalte des Pyridins.

Auch die übrigen vergleichenden Reactionen bestätigten die Identität mit dieser Verbindung *).

*) Anderson (diese Annalen 75, 82) hatte vermuthet, dass diese Base Aethylamin sei.

Die Analyse ergab :

0,2345 Grm. Substanz gaben 0,6519 Kohlensäure und 0,1372 Wasser.
0,2173 Grm. Substanz gaben 34,7 CC. Stickstoff bei 21,0° C. und
747,6 MM.

In 100 Theilen :

	Gefunden	C_5H_5N (Pyridin)
C	75,82	75,94
H	6,50	6,32
N	17,88	17,72.

Schliesst man Nicotinsäure mit Wasser und einem Ueberschuss von Brom (etwa ein Theil Nicotinsäure zu fünf Theilen Brom) in eine Röhre ein und erhitzt durch einige Stunden auf 120°, so findet man das Brom zum allergrößten Theil verschwunden, statt desselben am Boden der Röhre ein schweres Oel und darüberstehend eine gelbliche Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre entweicht mit Heftigkeit ein Gas und der Röhreninhalt zeigt nun den bekannten süßlichen Geruch des Bromoforms.

In der That ist es leicht, die ölige Flüssigkeit als Bromoform nach allen ihren Eigenschaften zu erkennen. Die davon getrennte wässerige Lösung giebt beim Eindampfen einen Salzzückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, worin er sehr löslich ist, in vollständig farblosen Krystallhäuten wieder erhalten wurde.

Mit Kalk erhitzt zeigte diese so erhaltene Substanz sofort den Geruch des Pyridins und die Analyse dieser Verbindung erwies sie als bromwasserstoffsäures Pyridin.

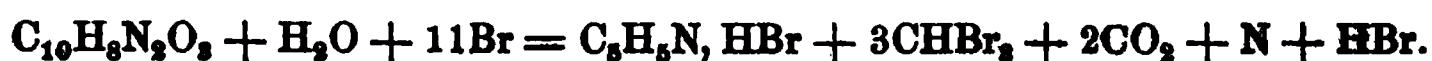
Die bei 100° getrocknete Substanz :

0,5271 Grm. Substanz gaben 0,6177 Bromsilber.
0,3364 Grm. Substanz gaben 0,4678 Kohlensäure und 0,1184 Wasser.
0,4484 Grm. Substanz gaben 35,3 CC. Stickstoff bei 18,5° und 746 MM.

In 100 Theilen :

	Gefunden	$C_5H_5N + HBr$
C	37,75	37,50
H	3,91	3,75
N	8,90	8,75
Br	49,87	50,00.

Die Zersetzung der Nicotinsäure durch Brom bei Gegenwart von Wasser läßt demnach die Gleichung zu :



Die Nicotinsäure wird durch Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, unter Entwicklung eines ammoniakalischen Geruches zersetzt. Das dabei entstehende Product konnte ich inzwischen nicht rein erhalten.

Mit Jodwasserstoffsäure von 1,57 spec. Gewicht mehrere Stunden lang gekocht, blieb die Nicotinsäure als solche unverändert.

Die braune jodhaltige Flüssigkeit gab beim Abdampfen zuerst dunkle metallgrüne Krystalle eines (vielleicht als Superjodid der Nicotinsäure anzusprechenden) Körpers, der sich beim Liegen an der Luft unter Entweichen von Jod in die farblose jodwasserstoffsäure Verbindung der Nicotinsäure verwandelte. Entzieht man im vorhinein der stark jodhaltigen Flüssigkeit mit Aether das Jod, so erhält man sogleich die letztere Verbindung.

Ein Versuch, durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Nicotinsäure die Anzahl der ersetzbaren OH-Molecule zu bestimmen, hatte kein Resultat. Das Acetylchlorid wirkt auf Nicotinsäure gar nicht ein.

Durfte ich nun nach diesen meinen Erfahrungen die Nicotinsäure als nach der angegebenen Formel zusammengesetzt betrachten, so war das Nicotin im Stande, bei der Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln zwei bestimmte Säuren zu liefern : die *Pyridincarbonsäure* $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ und die *Nicotinsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Ein Vergleich der beiden Säuren, die bei der Zersetzung beide Pyridin liefern, schien mir daher sehr nöthig zu sein,

und ich mußte mich entschließen, auch durch die Oxydation des Nicotins mit Chromsäure die Huber'sche Pyridincarbon-säure zu gewinnen.

Ich habe zu diesem Ende 20 Grm. Nicotin mit 100 Grm. saurem chromsaurem Kali, 200 Grm. Schwefelsäure und 400 CC. Wasser in einer Retorte mit Rückflusskühler so lange gekocht, bis der Geruch des Nicotins auf Zusatz von Kalilauge zu der schliesslich grün gewordenen Flüssigkeit beim Erwärmen nicht mehr auftrat.

Hierauf wurde, da es sich zeigte, daß die Flüssigkeit noch etwas freie Chromsäure enthielt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um diese zu Chromoxyd zu reduciren.

Das Chromoxyd fällte ich mit Vermeidung eines Ueberschusses durch Natronlauge, filtrirte und dampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse ein, die ich in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol erschöpfte.

Ich erhielt dadurch, wie ich mich bald überzeugte, die ganze organische Substanz in der alkoholischen Lösung.

Hierauf wurde der Alkohol verjagt und nun gesucht, die wahrscheinlich vorhandene Säure in eine unlösliche Verbindung überzuführen, aus der sie wieder abzuscheiden war. Ein Paar Vorversuche zeigten mir, daß sich für diesen Zweck eine Kupferverbindung darbietet, die als lichtblauer Niederschlag sofort beim Vermischen meines vom Alkohol befreiten Rückstandes mit Kupfervitriollösung entstand. (Eine mit Aetzkali vorsichtig abgesättigte Nicotinsäurelösung giebt auch mit Kupfervitriollösung einen bläulichen krystallinischen Niederschlag einer Kupferverbindung.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde dann in warmem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer gab nun beim Eindampfen eine Krystallisation, die schon durch ihr Aeufseres lebhaft an rohe Nicotinsäure erinnerte.

Mit Thierkohle gereinigt war die Substanz der Nicotinsäure zum Verwechseln ähnlich, zeigte alle ihre Reactionen, gab mit Leichtigkeit die zwei charakteristischen, schön krystallisirten Verbindungen mit Kalk und Platinchlorid, und endlich zeigten einige quantitative Bestimmungen, dass das Product der Oxydation des Nicotins mit Chromsäure *identisch* mit dem aus der Salpetersäurebehandlung hervorgehenden, d. h. mit Nicotinsäure sei.

Die Verbrennung der reinen bei 105° getrockneten Säure gab :

0,3115 Grm. Substanz gaben 0,6733 Kohlensäure und 0,1133 Wasser.

0,3019 Grm. Substanz gaben 86,6 CC. Stickstoff bei 21,0° und 754 MM.

In 100 Theilen :

	Gefunden	$C_{10}H_8N_2O_8$
C	58,95	58,82
H	4,04	3,92
N	13,68	13,72

Das bei 110° getrocknete Kalksalz ergab bei der Analyse :

0,3234 Grm. Substanz gaben 0,5959 Kohlensäure und 0,0888 Wasser.

0,5864 Grm. Substanz gaben 0,2973 schwefelsauren Kalk.

II. 0,4683 Grm. Substanz gaben 0,2364 schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

	Gefunden	II.	Kalksalz der Nicotinsäure
C	50,25	—	50,57
H	3,05	—	2,63
Ca	14,91	14,85	14,74

Wenn Huber für seine Säure die Formel $C_6H_5NO_2$ aufstellen konnte, so scheint er dazu durch die Zersetzung seines Productes in Pyridin geleitet worden zu sein. Diese Zersetzung wäre allerdings sehr glatt :



Dieser einfachen Zersetzung widerspricht indess die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Pyridin.

Ich habe, um mir dieselbe zu erklären, auch das Gas aufgefangen, welches sich während der Zersetzung der Nicotinsäure zu Pyridin constant mit entwickelt, und fand, daß es fast reiner Stickstoff ist, während der rückständige, von ausgeschiedener Kohle grauweiß gewordene Kalk zum grossen Theil kohlensauer geworden war.

Es scheint daher, daß das Molecul der Nicotinsäure eine viel tiefer eingreifende Zersetzung erfährt und nur die Hälfte seines Kohlenstoffgehaltes als Pyridin austritt.

Es ist ferner hervorzuheben, daß die Formel $C_6H_5NO_2$ von, der, die ich auf Nicotinsäure berechnen muß: $C_{10}H_8N_2O_8$, nur in den Procenten des Stickstoffs erheblich differirt, während Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig verschiedene Beträge geben.

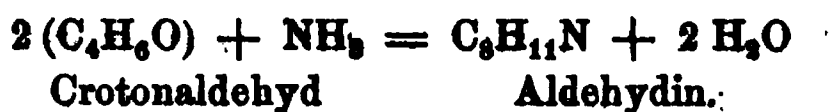
	$C_{10}H_8N_2O_8$	$C_6H_5NO_2$
C	58,82	58,58
H	3,92	4,06
N	18,72	11,38.

Endlich fallen die Stickstoffbestimmungen der Nicotinsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode nicht so genau aus, als nach der Dumas'schen, und es wäre möglich, daß sich Huber dieser ersteren bedient hat.

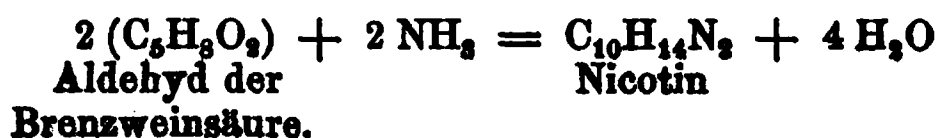
Die eigenthümlichen Verbindungsverhältnisse der Nicotinsäure, die es trotz der Leichtigkeit, mit der sie salzartige Verbindungen bildet, schwer machen, sich auch nur über ihre Basicität ein sicheres Urtheil zu bilden, lassen einen Versuch, sie in einer Structurformel zu gliedern, noch etwas willkürlich erscheinen.

Einen zuverlässigen Anhaltspunkt müßte eine Synthese des Nicotins geben, für die man wahrscheinlich in der Bildung des Aldehydins aus Crotonaldehyd *) ein Vorbild hat:

*) A. Baeyer, Berichte der deutsch.-chem. Gesellsch. 2, 399.



Die Aufgabe, in ähnlicher Weise Nicotin zu erzeugen, dürfte sich lösen lassen, wenn man sich den Aldehyd der Brenzweinsäure verschaffen kann. Dann könnte man haben:



In dieser Richtung gedenke ich meine Versuche fortzusetzen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Untersuchungen aus Prof. Lieben's Laboratorium an der k. k. Universität zu Prag.

(Der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung
am 18. Juli 1872.)

1) Berichtigung einiger falschen Angaben über Entstehung von Chloroform;

von Ag. Belohoubek.

Bekanntlich hat Prof. Lieben vor einiger Zeit nachgewiesen *), daß reiner Methylalkohol, reine Essigsäure u. s. w. mit Jod und Kali behandelt *kein* Jodoform liefern, während Aethylalkohol, Aldehyd, Aceton u. s. w. unter solchen Umständen Jodoform geben. Es lag nun der Gedanke nahe, daß dieselben Körper, welche die Jodoformreaction zeigen, bei Behandlung mit Chlorkalk Chloroform liefern würden, dagegen

*) Diese Annalen Suppl. 3, 218 u. 377.

jene, welche sie nicht zeigen, auch zur parallelen Reaction nicht geeignet seien, daß man sich also der Jodoformreaction bedienen könne, um zu beurtheilen, ob irgend eine Substanz zur Bereitung von Chloroform verwendbar sei oder nicht.

Mit diesen Voraussetzungen im directen Widerspruch stand jedoch die in allen Handbüchern verbreitete und vielfach durch die Praxis bestätigte Angabe, daß Methylalkohol mit Chlorkalk behandelt Chloroform liefert, ja sogar als wohlfeiles Material zur Darstellung von Chloroform in großem Mafsstabe gelegentlich angewandt worden ist. Prof. Lieben forderte mich daher auf, zu untersuchen, ob die Substanzen, welche nicht die Jodoformreaction zeigen, trotzdem bei Behandlung mit Chlorkalk Chloroform geben können, und speciell, ob dies auch bei reinem, aus Methyloxalat bereitetem Methylalkohol der Fall sei.

Die Angabe, daß Chloroform durch Behandlung mit Chlorkalk aus Methylalkohol erhalten wird, rührt ursprünglich von Dumas and Peligot *) her; allein in diesem Falle war trotz der Verläßlichkeit dieser ausgezeichneten Chemiker insofern ein Zweifel möglich, als man in jener Zeit noch gar nicht mit der Schwierigkeit bekannt war, sich reinen Methylalkohol zu verschaffen, noch mit den Methoden, dies zu erreichen oder die Reinheit des Productes zu prüfen. Ich fing also damit an, reinen Methylalkohol aus Methyloxalat darzustellen, und, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß derselbe nur eine *äußerst* schwache Jodoformreaction (die einer Spur noch immer anhängender Verunreinigung zuzuschreiben ist) gab, die Einwirkung von Chlorkalk darauf zu untersuchen. Für diesen Zweck hatte ich und auch mein College Nevole im hiesigen Laboratorium schon vorher eine Anzahl Versuche

*) Diese Annalen 15, 9.

über die Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol angestellt, um die zweckmässigste Art, Chloroform im Kleinen darzustellen und zugleich die Ausbeute, die sich dabei erzielen läßt, kennen zu lernen. Bei Anwendung von 430 Grm. Chlorkalk (23,4 pC.), Zusatz von 100 Grm. Kalk und 1,5 Liter Wasser wurden im Durchschnitt aus 100 CC. Aethylalkohol von 88 $\frac{1}{2}$ pC., die für jede einzelne Operation verwendet wurden, 31 Grm. Chloroform erhalten. Bei Arbeiten im Großen oder bei successiven Operationen, wo die noch Chloroform und Alkohol enthaltenden Destillate, die nach dem Chloroform übergehen, wieder neuerdings verarbeitet werden, lassen sich noch günstigere Resultate erzielen, doch kam dieß für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht.

Als 100 CC. eines durch Kochen mit Kalilauge, dann Behandeln mit Kalk gereinigten Holzgeistes in derselben Weise wie oben der Aethylalkohol mit Chlorkalk behandelt wurden, erhielt man 29 Grm. Chloroform. An der Thatsache, daß auf gewöhnliche Weise gereinigter Holzgeist Chloroform liefert, und zwar ungefähr eben so viel wie Aethylalkohol, konnte also gar kein Zweifel sein.

Es wurden nun 100 CC. des reinen, aus dem Oxalat dargestellten, nur etwas wasserhaltigen Methylalkohols mit 430 Grm. Chlorkalk, 100 Grm. Aetzkalk, 1500 CC. Wasser, ein zweites Mal 430 Grm. Chlorkalk, 215 Grm. Aetzkalk, 100 CC. Methylalkohol (wie oben) und 1500 CC. Wasser der Destillation unterworfen.

Das Product der ersten Destillation verhielt sich dem der zweiten bis auf den Geruch gleich, der im ersten Falle eine größere Menge Chlor verrieth. Diesem Befunde conform verhielt sich auch der Destillationsrückstand. Die Ursache der Verschiedenheit ist einzig und allein der in der zweiten Operation vermehrten Kalkmenge zuzuschreiben. Beide Destillate wurden gemischt, mit Pottasche versetzt, und die sich ober-

halb der Pottaschelösung abscheidende specifisch leichtere Flüssigkeit abgehoben und destillirt.

Diese Flüssigkeit, wie auch das ursprüngliche Destillat, besafs nicht im Geringsten den Geruch oder Geschmack von Chloroform. Mit Kalk entwässert kochte die Flüssigkeit bei 65 bis 65,5° C., schmeckte alkoholisch feurig, mischte sich ohne Trübung mit Wasser in jedem Verhältnifs und bestand also ohne Zweifel aus unverändertem Methylalkohol. Beim Verbrennen einiger Tropfen dieser Flüssigkeit war eine grüne Randfärbung der Flamme nicht sichtbar, die Flüssigkeit verbrannte rasch und leicht ohne zu rufen. Eine weitere qualitative Prüfung auf Chlor blieb ohne Erfolg. Es lag also kein Chloroform vor und somit ist erwiesen, dafs reiner Methylalkohol, der die Jodoformreaction nicht zeigt, bei Behandlung mit Chlorkalk auch *kein Chloroform* giebt. Der gewöhnliche Methylalkohol liefert Chloroform nur in Folge von Verunreinigungen (Aceton, Aethylalkohol u. s. w.).

An die vorstehende Untersuchung schlofs sich naturgemäfs noch eine zweite, nämlich die Prüfung der Einwirkung von Chlorkalk auf Methyloxalat. Man mußte zwar nach Vorstehendem für sehr wahrscheinlich halten, dafs auch in diesem Falle kein Chloroform entstehen würde, aber eine experimentelle Prüfung erschien doch noch erforderlich, nachdem die bestimmte Angabe von Schlagdenhauffen *) vorliegt, dafs eine Anzahl von Methylätherarten, worunter auch Methyloxalat genannt ist, bei Behandlung mit Chlorkalk und Kalk in Gegenwart von Wasser Chloroform liefern. Es wurden zwei Operationen gemacht, indem einmal Methyloxalat 45 Grm., Chlorkalk 110 Grm., Wasser 320 CC., ein anderes Mal Methyloxalat 44 Grm., Chlorkalk 110 Grm., Aetzkalk 30 Grm., Wasser 320 CC. für sich destillirt wurden. Bei der ersten Operation

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, 448.

entwickelte sich eine beträchtliche Menge Chlor. Die beiden Destillate trübten sich beim Vermischen mit Wasser nicht und schieden keine specifisch schwerere Schicht ab. Beide Flüssigkeiten wurden nun vereinigt mit Pottasche versetzt, die alkoholische Schicht abgeschieden, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt der Flüssigkeit lag bei 65° C.

Die Flüssigkeit mischte sich wiederum mit Wasser in jedem Verhältniss, ein Chlorgehalt liefs sich nicht nachweisen, und folglich bestand sie auch nicht aus Chloroform, sondern höchst wahrscheinlich aus Methylalkohol. Die Rückstände bei den ursprünglichen Destillationen enthielten viel oxalsauren Kalk.

Unter den Körpern, welche mit Chlorkalk nach den vorhandenen Angaben Chloroform liefern, erschien noch besonders auffallend die Essigsäure, deren Salze nach Bonnet *) bei solcher Behandlung Chloroform liefern sollen.

Es ist klar, dafs essigsaure Salze mit Chlorkalk zusammen bei Ausschluss von Wasser der trockenen Destillation unterworfen Chloroform liefern müssen, weil nothwendiger Weise dabei Aceton entsteht, an dessen Umsetzung zu Chloroform durch Chlorkalk gar kein Zweifel bestehen kann. In der That hat ja Lieben gefunden, dafs Aceton mit Jod und Kali sehr reichlich Jodoform giebt. Es war daher für den hier verfolgten Zweck nur von Interesse, zu erforschen, ob essigsaure Salze mit Chlorkalk *bei Gegenwart von Wasser* der Destillation unterworfen Chloroform geben, denn diefs würde im Widerspruche mit der Beobachtung stehen, dafs die Acetate mit Jod und Kali kein Jodoform geben. Ich stellte nun zwei Versuche mit essigsaurem Natron an, welches bei der Prüfung die Jodoformreaction nicht gab. Beim ersten Versuche mischte ich 130 Grm. essigsaures Natron, 435 Grm. Chlorkalk und

*) Journal für praktische Chemie 10, 207.

1500 CC. Wasser, beim zweiten Versuch 65 Grm. essigsaures Natron, 220 Grm. Chlorkalk, 50 Grm. Aetzkalk und 1200 CC. Wasser, und erhitzte wie immer Anfangs im Wasser-, schliesslich im Sandbade.

Die Destillation war wegen steten Schäumens eine recht beschwerliche. Immerhin erhielt ich mehrere Gramme einer Flüssigkeit, die sich mit Wasser ohne Trübung mischte und nicht brennbar war, daher offenbar kein Chloroform enthielt.

Nach diesen Beobachtungen über Einwirkung von Chlorkalk auf Methylalkohol, Methyloxalat und Essigsäure darf man es als sehr wahrscheinlich betrachten, dass diejenigen Körper, welche die Jodoformreaction nicht geben, auch nicht im Stande sind, Chloroform bei der Behandlung mit Chlorkalk zu liefern.

Ich schliesse diese kleine Arbeit, indem ich Herrn Prof. Lieben für seinen freundlichen Rath und für seine Unterstützung bei Ausführung der vorliegenden Untersuchungen meinen Dank ausspreche.

2) Analyse eines als Hüttenproduct erhaltenen Magneteisensteines ;

von *Ottomar Völker*.

Herr Professor Lieben überliefs mir ein aus der Hütte zu Prevali in Kärnthen stammendes Mineral (dem Anscheine nach Magneteisenstein) zur Untersuchung, welches ihm Herr Oberberggrath v. Zepharovich übergeben hatte. Dasselbe war in einer Kluft des aus Quarz und Thon hergestellten Bodensteines des Cokehochofens von Prevali gefunden worden und

hatte sich ohne Zweifel dort gebildet. Es bestand aus stahlgrauen, innig mit einander verwachsenen schönen Krystallen, welche, da stets nur einzelne Flächen der Beobachtung zugänglich waren, einer sicheren krystallographischen Deutung grofse Schwierigkeiten boten.

Es zeigte sich stark magnetisch. Sein spec. Gewicht = 5,63. Die qualitative Untersuchung des Minerals, das gepulvert sammtschwarz erschien, ergab neben Eisenoxydul und Eisenoxyd Spuren von Mangan; auch blieben leichte grauweifse Flocken (wohl Kieselsäure oder Silicat) beim Auflösen in Säure zurück, doch nur in so äufserst geringer Menge, dafs sie nicht näher untersucht werden konnten.

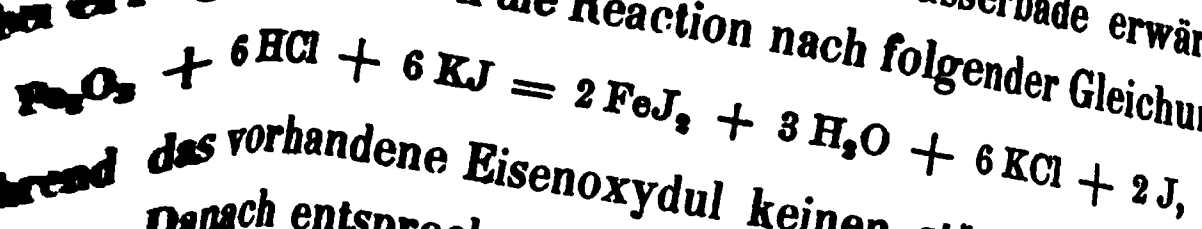
Quantitativ bestimmte man die Bestandtheile folgendermafsen. Das Pulver wurde durch längere Zeit behufs der Entfernung von hygroscopischem Wasser bis zur constanten Wägung im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Dann übertrug man 0,1166 Grm. der Substanz in einen getrockneten Kolben, der sowohl vor als während der Operation zur Entfernung und Abhaltung atmosphärischer Luft mit Kohlendioxyd gefüllt erhalten wurde.

Hier wurde das Mineral unter gelindem Erwärmen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung nach dem Erkalten in ein Becherglas gebracht, worin sich durch Schwefelsäure schwach angesäuertes destillirtes Wasser befand und mittelst Chamäleonlösung titirt. In den angewandten 0,1166 Grm. des Magneteisensteines wurde 0,072398 Fe, entsprechend 0,093083 FeO gefunden, woraus man 62,09 pC. Eisen oder 79,83 pC. Eisenoxydul berechnet.

In derselben Flüssigkeit ermittelte man ferner noch die Gesamtmenge des im Minerale enthaltenen Eisens in der Art, dafs nach vollständiger Entfärbung derselben das Eisen in Form basisch-essigsäuren Salzes ausgefällt wurde. Man fand 0,127 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 0,0889 Fe oder 76,243 pC. Eisen.

Analyse eines als Hüttenproduct

Die Menge des in dem Magneteisen enthaltenen Eisenoxydul auf eine directere Weise, als bloß durch die Analyse der eben mitgetheilten Daten zu ermitteln, und eine Controlle zu erlangen, wurde eine andere Probe des Minerals in einem verschlossenen Fläschchen mit Chlorwasserstoffsäure und Jodkalium im Wasserbade erwärmt. Dabei erfolgt bekanntlich die Reaction nach folgender Gleichung:



während das vorhandene Eisenoxydul keinen störenden Einfluß ausübt. Danach entsprechen je 2 J einem Fe_2O_3 ; man braucht daher nur die Menge des ausgeschiedenen Jods zu ermitteln, um den Gehalt an Eisensesquioxyd kennen zu lernen. Es wurde Bunsen's treffliche Methode der Jodbestimmung angewendet, indem zu der erhaltenen Lösung von ausgeschiedenem Jod im Jodkalium so viele Flaschen einer verdünnten wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd gefügt wurden, bis vollständige Entfärbung eintrat. Die Beziehung jedoch eines Fläschchens der Schwefeldioxydlösung zu einer Jodlösung, von bekanntem Gehalte war bereits von dem Versuche festgestellt worden.

Um den Ueberschufs zugesetzten Schwefeldioxyds zu erfahren, versetzte man obige entfärbte Flüssigkeit mit verdünntem Stärkekleister und titrirte mit der Jodlösung von bekanntem Gehalte zurück.

0,8867 Grm. des Magneteisensteines schieden bei dem obigen Verfahren 0,1074785 Jod aus, entsprechend 0,0677029 Eisensesquioxyd oder 20,107 pC., was gleichkommt 14,074 pC. Eisen.

Zusammengestellte Resultate :

Gefundene Gesamtmenge des Eisens	76,243
Berechnete Menge des Eisens :	
aus Eisenoxydul	62,091
aus Eisenoxyd	14,074
	76,165
Differenz	0,078.

Der Magneteisenstein besitzt daher die Zusammensetzung *):

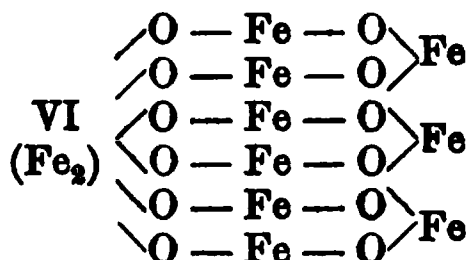
79,831 FeO	oder	76,2 Fe
20,107 Fe ₂ O ₃		23,8 O
99,938		100,0.

*) Das Vorkommen von krystallisirtem Magneteisenstein als Eisenhüttenproduct ist bereits bekannt und mehrfach erwähnt worden. Es scheint jedoch, daß seine Zusammensetzung, in den Fällen, wo sie überhaupt ermittelt wurde, mit derjenigen des natürlichen Minerals, d. h. mit der Formel Fe₃O₄ übereinstimmte. Das vorliegende, von H. Völker analysirte künstliche Mineral weicht dagegen von den beiden als selbstständig existirend angenommenen Eisenoxyduloxiden, nämlich von dem gewöhnlichen Magneteisen Fe₃O₄ = FeO, Fe₂O₃ und von dem Hammerschlag Fe₃O₇ = (FeO)₆Fe₂O₃ (von einigen Chemikern wird die Formel Fe₆O₇ = (FeO)₄Fe₂O₃ angenommen) in seiner Zusammensetzung beträchtlich ab. Auch ist das spec. Gewicht höher, was sich durch den größeren Eisengehalt erklärt.

Der gefundenen Zusammensetzung entspricht die Formel Fe₁₁O₁₂ = (FeO)₉Fe₂O₃, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden
9 FeO	80,2	79,83
Fe ₂ O ₃	19,8	20,11
	100,0	99,94.

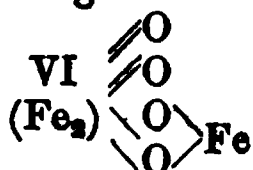
Die Constitution dieses Körpers läßt sich, wie mir scheint, durch das folgende Schema verdeutlichen



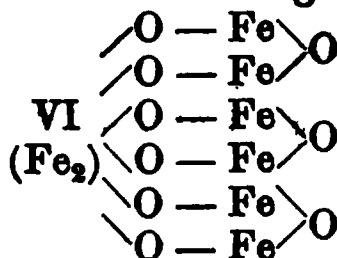
Diese Formel erscheint freilich etwas complicirt; aber man kann andererseits das untersuchte wohlkrystallisirte Mineral unmöglich für ein bloßes Gemenge halten und man wird sich überhaupt allmählig an den Gedanken gewöhnen müssen, daß die unorganischen Verbindungen wie die organischen gelegentlich complicirte Formeln haben. Ein sehr evidentes Beispiel dafür liefern die Silicate.

Die Constitution des gewöhnlichen Magneteisens und des Hammerschlages, wofern letzterer überhaupt eine bestimmte Verbindung und nicht ein Gemenge ist, läßt sich ähnlich wie oben in folgender Weise deuten:

Magneteisen



Hammerschlag



Ad. Lieben.

3) Analyse eines neuen Minerals, des Syngenits aus Kalusz;

von Denselben.



Auf Sylvindrusen von Kalusz (Galizien) hat Herr Obergrath v. Zepharovich schöne Krystalle eines Minerals gefunden, das man für Polyhalit halten konnte, das aber, wie die folgende Analyse zeigt, eine andere Zusammensetzung besitzt und daher als ein neues Mineral zu betrachten ist.

Zepharovich hat ihm den Namen Syngenit beigelegt und im Junihefte der Zeitschrift „Lotos“ 1872, S. 137 eine Notiz darüber veröffentlicht, worin namentlich die physikalischen und krystallographischen Eigenschaften des neuen Minerals beschrieben werden.

Ich beschränke mich daher hier nur auf Mittheilung der Analyse, die ich auf Veranlassung Prof. Lieben's in dessen Laboratorium ausführte. Die qualitative Untersuchung des in farblosen Krystallen vorliegenden Minerals liefs Kalk, Magnesia, Kali, Schwefelsäure und Wasser als seine Bestandtheile erkennen.

Bei der Durchführung der quantitativen Analyse des bei 100° bis zur constanten Wägung getrockneten weissen Pulvers des Minerals verfuhr man in der Art, dafs dasselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig gelöst, aus der Lösung der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt und abfiltrirt wurde. Den Niederschlag löste man abermals in Salzsäure und fällte auf gleiche Weise den Kalk, worauf das Oxalat gut gewaschen, getrocknet, schliesslich in Carbonat übergeführt und gewogen wurde.

0,743 Grm. der Substanz gaben 0,2252 CaCO_3 , entsprechend 0,126112, d. i. 16,97 pC. CaO . Die Filtrate wurden zur Bestimmung der Schwefelsäure nach dem Ansäuern heifs mit Baryum-

chlorid gefällt, das entstandene Baryumsulfat abfiltrirt, gewaschen, geglüht und gewogen. Erhalten 1,0612 Grm. BaSO_4 , entsprechend 0,36436 SO_3 oder 49,04 pC. SO_3 .

Nach Entfernung des überschüssigen Barytsalzes mittelst Schwefelsäure wurde das Filtrat im Wasserbade eingeeengt und darin mittelst phosphorsauren Ammons die Magnesia gefällt, der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia durch Filtration abgeschieden, geglüht, als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen ergab 0,0095 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,00342 MgO 0,46 pC. MgO .

Das letzterhaltene Filtrat mußte zur Vertreibung der Ammonsalze eingedampft, der Rückstand geglüht werden, worauf letzterer mit Wasser aufgenommen, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt, abermals eingedampft und in Wasser gelöst wurde.

Man setzte alsdann Platinchlorid und Alkohol zu, filtrirte den ausgeschiedenen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ab, wusch aus und wog nach dem Trocknen. Man fand 1,0716 Grm. $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$, entsprechend 0,2066 K_2O oder 27,80 pC. K_2O .

Da jedoch bei nochmaligem Eindampfen der Waschwasser und des Filtrats eine weitere Ausscheidung von Kaliumplatinchlorid erfolgte, wurde dies auf ein kleines Filter gebracht, im Porcellantiegel geglüht und aus dem Rückstande 0,0062 Grm. $2\text{KCl} + \text{Pt}$ berechnet 0,23 pC. K_2O .

0,432 Grm. des bei 100° getrockneten Minerals verloren beim Glühen im Platintiegel 0,0251, entsprechend 5,81 pC. Wasser.

Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung des Minerals :

CaO	16,97
MgO	0,46
K_2O	28,03
SO_3	49,04
H_2O	5,81
	<hr/>
	100,31.

Die erhaltenen Resultate entsprechen, wenn man von dem kleinen Magnesiagehalte absieht, der Formel



welche verlangt in 100 Theilen :

CaO	17,06
K ₂ O	28,70
SO ₃	48,75
H ₂ O	5,48
	<hr/>
	99,99.

Man sieht daraus, daß das neue Mineral zwar vom Polyhalit verschieden ist, aber doch demselben nahesteht. Man braucht sich bloß in der Formel des Polyhalits $2\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ die MgSO_4 durch K_2SO_4 ersetzt zu denken und dann durch 2 zu theilen, um zu der Formel des Syngenits zu gelangen.

Ein Doppelsulfat von der gefundenen Zusammensetzung ist übrigens bereits von Phillips *) beschrieben und von Miller sowie von Lang krystallographisch und optisch untersucht worden. Dasselbe war gelegentlich der Fabrikation von Weinsäure aus Weinstein als Nebenproduct erhalten worden. Als Mineral wurde es aber, so viel bekannt, jetzt zum erstenmale gefunden. Ich beabsichtige übrigens die künstliche Darstellung desselben zu versuchen.

4) Analyse des Epidots aus dem Untersulzbachthale in Salzburg;

von *Franz Kottal*.

Die prachtvollen Epidotkrystalle, welche auf der Knappenwand im obersten Theile des Untersulzbachthales im Pinzgau (Salzburg) erst vor kurzer Zeit gefunden wurden, haben die Aufmerksamkeit der Mineralogen in hohem Grade auf sich

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1850, 298.

gezogen; auch sind bereits zwei Analysen derselben von Drasche und von Rammelsberg ausgeführt worden.

Da indessen diese Analysen nur wenig unter einander stimmen, schien eine dritte Analyse immer noch von Interesse. Die schönen durchsichtigen Krystalle, welche das Material zur vorliegenden, in Professor Lieben's Laboratorium ausgeführten Untersuchung abgaben, verdanke ich der Güte des Herrn Oberbergraths v. Zepharovich.

Ihr spec. Gewicht betrug 3,51.

Die Analyse wurde nach bekannten Methoden ausgeführt und die meisten Bestimmungen zwei- bis dreimal wiederholt.

Hier sei nur erwähnt, daß die übrigens sehr geringe Menge von Eisenoxydul im Mineral in der Weise bestimmt wurde, daß der fein gepulverte Epidot in einer vorher mit Kohlensäure gefüllten, zugeschmolzenen Glasröhre mit concentrirter Salzsäure durch mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde; das gelöste Ferrosalz wurde dann mit der nöthigen Vorsicht mittelst titrirter Chamäleonlösung bestimmt.

Die Wasserbestimmung wurde durch Glühen der vorher bei 100° getrockneten Substanz im Kohlensäurestrom ausgeführt.

Qualitativ ließen sich Spuren von Mangan erkennen.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Resultate :

	I.	II. *)	III. *)	Im Mittel
SiO ₂	36,96	37,22	36,80	37,00
Al ₂ O ₃	—	—	22,10	22,10
Fe ₂ O ₃	13,80	14,00	14,33	13,80
FeO	0,83	(als Fe ₂ O ₃)	(als Fe ₂ O ₃)	0,83
CaO	25,28	25,38	24,80	25,15
MgO	0,03	—	—	0,03
H ₂ O	0,26 **)	—	—	0,26
				<hr/> 98,67.

*) In Analyse II. und III. wurde ohne Rücksicht auf Oxydul alles Eisen als Sesquioxyd bestimmt.

**) Vgl. die Abhandlung von E. Ludwig, S. 218.

D. R.

Zur Vergleichung führe ich noch die oben citirten Analysen desselben Minerals an :

	Drasche*)	Rammelsberg**)	
SiO ₂	38,37	39,59	39,64
Al ₂ O ₃	22,09	20,77	—
Fe ₂ O ₃	13,77	14,99	—
FeO	0,88	—	—
CaO	17,94	24,53	—
MgO	4,08	Spur	—
H ₂ O	2,11	0,29	—
	99,24	100,17.	

Man sieht daraus, daß die Zusammensetzung der Epidotkrystalle von dem angegebenen Fundort nicht immer genau dieselbe ist, daß sie aber doch nur innerhalb enger Grenzen schwankt.

Ueber die Synthese des Orcins und einige Sulfoderivate des Toluols;

von G. Vogt und A. Henninger***).

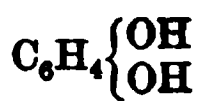
Wie de Luynes †) gezeigt hat, lassen sich im Orcin zwei Atome Wasserstoff durch Radicale von Säuren oder Alkoholen ersetzen, wodurch Aether gebildet werden. Danach ist das Orcin als Homologes des Resorcins oder eines mit diesem isomeren Dioxybenzols aufzufassen :

*) Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1872.

**) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft 1872.

***) Ann. chim. phys. [4] 33, 129.

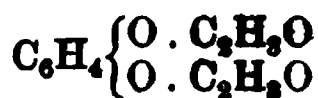
†) Diese Annalen 136, 72 und 145, 64.



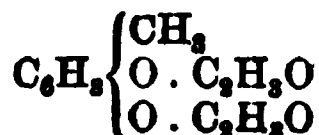
Resorcin



Orcin.



Diacetylresorcin

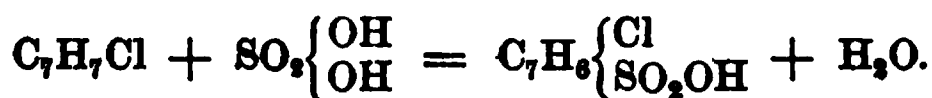


Diacetylorcin.

Mit dieser Auffassung standen jedoch einige Beobachtungen von de Luynes im Widerspruch, so dafs man über die Constitution des Orcins noch in Zweifel sein konnte. Wir suchten daher durch eine Synthese desselben diese Zweifel zu beseitigen, und es ist uns in der That gelungen, ausgehend vom Toluol des Steinkohlentheers, das Orcin synthetisch darzustellen.

Das Toluol wurde zuerst in einfach-gechlortes Toluol, dann in eine Sulfosäure von der Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{Bmatrix}$ übergeführt; beim Schmelzen mit Kali tauscht diese Sulfosäure sowohl das Chlor als das Sulfoxyl gegen Hydroxyl aus und giebt so ein Diphenol $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ (\text{OH})_2 \end{Bmatrix}$, welches identisch ist mit dem natürlichen Orcin.

Das Chlortoluol, welches den Ausgangspunkt für unsere Untersuchung bildete, stellten wir dar durch Behandlung von Toluol mit Chlor unter Zusatz von etwas Jod; es ging bei 157 bis 159° über; mit seinem zwei- bis dreifachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure mehrere Stunden lang im Wasserbad erwärmt löst es sich allmähig auf und man erhält eine dicke braune Flüssigkeit, welche neben der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure zwei isomere Sulfosäuren des Chlortoluols, die α - und β -Chlorkresylsulfosäure enthält :



Man verdünnt mit viel Wasser und setzt so viel in Wasser aufgeschlämmten kohlensauren Baryt zu, dafs die Schwefel-

säure völlig ausfällt, ohne daß eine erhebliche Menge der Sulfosäuren neutralisirt wird; dann erhitzt man zum Sieden, filtrirt, neutralisirt mit Aetzbaryt und dampft ein. Beim Erkalten der etwas concentrirten Lösung schießt der α -chlor-kresylsulfosaure Baryt in schönen Krystallblättern an; die Mutterlaugen liefern davon noch mehr, zuletzt setzen sie krystallinische Krusten und Körner von β -chlorkresylsulfosaurem Baryt ab. Die Löslichkeit der beiden Salze ist sehr verschieden; die erste Krystallisation besteht daher gewöhnlich aus reinem α -Salz, dann folgen Gemenge der beiden Salze und die letzten Mutterlaugen geben vorwiegend β -Salz. Durch fractionirtes Krystallisiren der mittleren Portionen kann man die beiden Salze so ziemlich von einander trennen, doch ist es uns nicht gelungen, das leichter lösliche Salz ganz rein zu bekommen.

α -Chlorkresylsulfosaures Baryum, $(C_7H_6Cl.SO_3)_2Ba + 2H_2O$. — Das reine Salz krystallisirt in farblosen länglichen rhombischen Blättchen, die sehr charakteristisch zu kleinen Gruppen verwachsen sind; oft sind zwei Ecken abgestumpft; nach dem Trocknen hat es Perlmutterglanz. Die Krystalle enthalten zwei Molecule Krystallwasser, das gegen 180° entweicht. Das Salz läßt sich ohne Veränderung zu erleiden bis 210° erhitzen.

1 Theil Salz löst sich in etwa 175 Theilen Wasser von $16,5^\circ$. Die Analyse ergab :

1. 0,4217 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,1792 $BaSO_4$.
2. 0,5317 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,2251 $BaSO_4$.
3. 1,8543 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 180° 0,1143 H_2O .
4. 1,9165 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 200° 0,1200 H_2O .

In 100 Theilen :

	1.	2.	$(C_7H_6ClSO_3)_2Ba$
Ba	24,97	24,89	25,00
	3.	4.	$(C_7H_6ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$
H_2O	6,16	6,26	6,16.

Einmal bekamen wir in geringer Menge ein dem beschriebenen sehr ähnliches Salz, welches aber nur 1 Mol. Krystallwasser enthielt.

2,5925 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 200° 0,0845 H₂O.

In 100 Theilen :

		(C ₇ H ₆ ClSO ₃) ₂ Ba + H ₂ O
H ₂ O	3,22	3,18.

Das *Cadmiumsalz* wird durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz und schwefelsaurem Cadmium erhalten; es krystallisirt in flachen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen und auch in Alkohol löslich sind.

1. 0,383 Grm. trockenes Salz gaben 0,105 CdS.

2. 0,7661 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 180° 0,053 H₂O.

In 100 Theilen :

	1.	(C ₇ H ₆ ClSO ₃) ₂ Cd
Cd	21,32	21,24
	2.	(C ₇ H ₆ ClSO ₃) ₂ Cd + 2H ₂ O
H ₂ O	6,92	6,44.

Das *Kaliumsalz*, C₇H₆ClSO₃K + 1/2 H₂O, wird dargestellt wie das Cadmiumsalz. Nach hinlänglicher Concentration der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung krystallisirt es in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen; in Wasser ist es ziemlich löslich; es enthält 1/2 Mol. Krystallwasser, das gegen 150° entweicht; bei 220° erleidet es noch keine Veränderung.

1. 0,434 Grm. trockenes Salz gaben 0,159 K₂SO₄.

2. 2,0505 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 150° 0,073 H₂O.

3. 2,505 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 180° 0,0905 H₂O.

In 100 Theilen :

	1.		C ₇ H ₆ ClSO ₃ K
K	16,40		15,98
	2.	3.	C ₇ H ₆ ClSO ₃ K + 1/2 H ₂ O
H ₂ O	3,60	3,61	3,58.

Die freie Säure bildet concentrisch gruppirte Nadeln und ist sehr zerfließlich.

β-Chlorkresylsulfosaures Baryum, $(C_7H_6ClSO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. — Dieses Salz bildet kleine Krystallkörner, die häufig warzenförmig vereinigt sind. Unter dem Mikroskop scheint es zwar homogen, auch ergaben verschiedene Präparate desselben bei der Analyse einen nahezu constanten Krystallwassergehalt, nichtsdestoweniger enthält es immer noch etwas von Salz α und ist vielleicht doch nur ein Gemenge; es ist uns aber bis jetzt nicht gelungen, es in verschiedene Substanzen zu zerlegen.

In Wasser ist das Salz β viel leichter löslich als das Salz α ; 1 Thl. löst sich bei 16° in 51,5 Thl. Wasser; es enthält 1½ Mol. Krystallwasser, welches bei 170° entweicht; wie die Salze der α -Chlorkresylsulfosäure verträgt es eine Temperatur von 220° ohne Zersetzung.

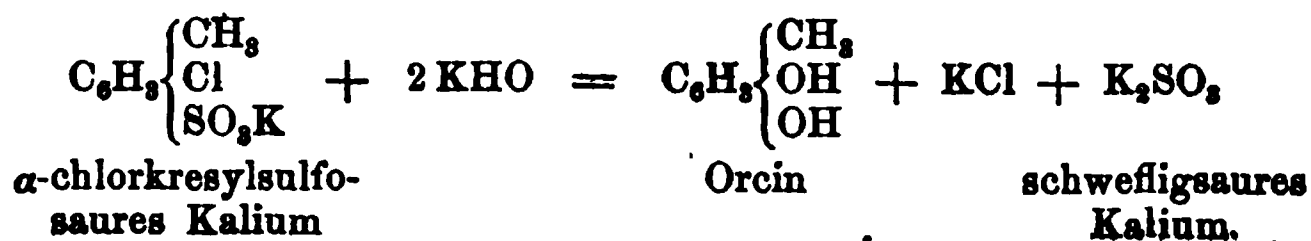
Von zahlreichen Analysen verschiedener Präparate erwähnen wir folgende :

1. 0,5085 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,214 BaSO₄.
2,1615 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 170° 0,098 H₂O.
2. 0,5548 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,232 BaSO₄.
0,5803 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 190° 0,0255 H₂O.
3. 0,5475 Grm. getrocknetes Salz gaben 0,2302 BaSO₄.
2,0912 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 210° 0,0994 H₂O.

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	$(C_7H_6ClSO_3)_2Ba$
Ba	24,74	24,58	24,72	25,00
H ₂ O	4,53	4,39	4,75	4,69.

Einwirkung von Kalihydrat auf α-chlorkresylsulfosaures Kalium. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat tauscht die α -Chlorkresylsulfosäure Chlor und Sulfoxyl gegen Hydroxyl aus und verwandelt sich in Orcin :



In einer Silberschale erhitzt man 1 Thl. Kalisalz mit 2 Thl. Kalihydrat zum Schmelzen; die Masse bräunt sich und fängt gegen 280 bis 300° an reines Wasserstoffgas zu entwickeln. Nachdem diese Gasentwicklung einige Zeit gedauert hat, unterbricht man die Operation, löst die Schmelze in Wasser und übersättigt mit Salzsäure. Es entwickelt sich schweflige Säure und etwas kohlige Substanz schlägt sich nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Benzol geschüttelt; dieses nimmt die kleinen Mengen von Salicylsäure und Kresol auf, welche bei der Reaction gebildet wurden, während es das Orcin fast völlig in der wässerigen Lösung zurückläßt. Nach der Behandlung mit Benzol wird die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterläßt bei der Destillation das Orcin noch verunreinigt mit harzigen und gefärbten Stoffen. Die Reinigung dieses rohen Orcins machte uns im Anfang große Schwierigkeiten und gelang uns erst nach vielen fruchtlosen Versuchen in folgender Art :

Der braune Rückstand wird in Wasser gelöst, dabei bleibt ein Theil der fremden Substanzen als unlöslich zurück; die davon abfiltrirte Lösung wird auf dem Wasserbad in einem Strom von Kohlensäure zur Syrupconsistenz abgedampft und dieser Syrup im Vacuum destillirt. Nachdem das Wasser und eine kleine Menge eines phenolartigen Stoffes übergegangen, steigt das Thermometer rasch auf etwa 185°, von da bis 190° destillirt eine gelbliche sehr dicke Flüssigkeit, die bei längerem Stehen fest wird. Diefes ist wasserfreies Orcin, welches nur noch wenig einer in Wasser unlöslichen Substanz enthält. Durch Wiederauflösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen im Vacuum erhält man weiße Krystalle, die man nur abzu-pressen und noch einmal aus Wasser oder siedendem Chloroform umzukrystallisiren braucht, um das Orcin vollständig rein zu bekommen.

Das so erhaltene Orcin krystallisirt in flachen Prismen; es schmilzt bei $57,1^{\circ}$ und enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Die Krystalle sind aus einem Prisma m und den Abstumpfungsflächen h gebildet, welche letzteren derartig vorherrschen, dafs die Krystalle tafelförmig werden. Folgende Winkel wurden gemessen :

synthetisches Orcin	Orcin aus Flechten
mm = $102^{\circ}40'$	mm = $102^{\circ}24'$
mh = $128^{\circ}43'$	mh' = $128^{\circ}48'$

Andere Winkel konnten nicht gemessen werden, da die Enden der Krystalle nicht ausgebildet sind.

Das synthetische Orcin ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich nur wenig und krystallisirt daraus wasserhaltig in flachen, zu Büscheln vereinigten, rein weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. Chloroform ist zur Reinigung des Orcins namentlich bei kleinen Mengen sehr zweckmäfsig.

Mit Wasser bildet das Orcin leicht übersättigte Lösungen, die nur schwierig krystallisiren; wirft man in eine solche Lösung einen Splitter von natürlichem Orcin, so erstarrt sie sofort; diefs ist ein weiterer Beweis für die Identität der Krystallformen des natürlichen und des künstlichen Orcins.

Die Analyse des synthetischen Orcins ergab :

1. 0,1945 Grm. krystallisirtes Orcin verloren bei 100° 0,0244 H_2O .
2. 0,2749 Grm. krystallisirtes Orcin verloren bei 100° 0,0351 H_2O .

In 100 Theilen :

	1.	2.	$C_7H_8O_2 + H_2O$
H_2O	12,54	12,76	12,67.

3. 0,1701 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4173 Kohlensäure und 0,102 Wasser.
4. 0,2398 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5895 Kohlensäure und 0,1415 Wasser.

In 100 Theilen :

	3.	4.	$C_7H_8O_2$
C	66,91	67,04	67,74
H	6,66	6,55	6,45.

Der Kohlenstoffgehalt wurde etwas zu niedrig gefunden; bei den charakteristischen Reactionen unserer Substanz jedoch und der Schwierigkeit, das Orcin vollständig zu trocknen, scheinen uns die Analysen genügend.

- Die wässrige Lösung unseres Orcins nimmt auf Zusatz von Chlorkalk eine dunkelrothe Farbe an, die rasch braun wird um schliesslich in gelb überzugehen; mit Eisenchlorid wird, sie violett-schwarz. In Berührung mit Luft und Ammoniak verwandelt sich unser Orcin in einen Körper von schön violett-rother Farbe, das ist Orcein. Es reducirt die ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber und giebt mit basisch-essigsaurem Blei einen weissen, an der Luft roth werdenden Niederschlag. Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung einen gelblichen Niederschlag von Tribromorcine.

Das Hauptproduct der Einwirkung des schmelzenden Kali's auf α -chlorkresylsulfosaures Kali ist Orcin, daneben bildet sich, wie erwähnt, etwas Salicylsäure und Kresol. Beide finden sich in der bei der Reinigung des Orcins erhaltenen benzolischen Lösung. Man entzieht dieser zuerst die Salicylsäure durch Ausschütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, danach das Kresol durch Kalilauge.

Die *Salicylsäure* wurde aus der ammoniakalischen Lösung gefällt, mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und schliesslich sublimirt. Sie zeigte alle Eigenschaften der Salicylsäure und schmolz bei 157°.

0,1969 Grm. sublimirte Säure gaben 0,4409 Kohlensäure und 0,0826 Wasser.

In 100 Theilen :

		$C_7H_6O_3$
C	61,09	60,87
H	4,66	4,34.

In der so erhaltenen Salicylsäure konnten wir nach der weiter unten angegebenen Methode etwas Paraoxybenzoësäure vom Schmelzpunkt 210° nachweisen.

Das Kresol wird aus der kalischen Lösung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf überdestillirt. Dem Destillat setzt man ein wenig kohlensauren Baryt zu, um eine Spur von Salicylsäure zu binden und erschöpft es mit Aether. Nach dem Abdunsten des Aethers wird der Rückstand der ätherischen Lösung der fractionirten Destillation unterworfen. Gegen 195° geht eine ölige Flüssigkeit über, die den Geruch des Kresols hat und bei -20° noch nicht fest wird. Wir haben diese nicht analysirt, ihr Geruch jedoch, ihr Siedepunkt und die Eigenschaft, durch Bromwasser nicht gefällt zu werden, unterscheiden sie hinlänglich vom Phenol.

Die Bildung von flüssigem Kresol und Salicylsäure ist leicht zu verstehen. Indem der bei der Reaction frei werdende Wasserstoff in einem Theil des chlorkresylsulfosauren Salzes das Chlor substituirt, entsteht kresylsulfosaures Salz und dieses giebt, wie Wurtz*) und Barth**) gezeigt haben, beim Schmelzen mit Kali Kresol und Salicylsäure.

Seiner synthetischen Bildungsweise nach ist das Orcin

ein Diphenol $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \\ OH \end{cases}$; welche gegenseitige Stellung aber

den die Wasserstoffatome des Benzols substituierenden Radicalen zukommt, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Der Theorie nach wären sechs isomere Diphenole von der Zusammensetzung des Orcins möglich, deren Constitution sich in der für die Derivate des Benzols üblichen Bezeichnungsweise durch folgende Formeln ausdrücken läßt

1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 2, 5; 1, 2, 6; 1, 3, 4; 1, 3, 5,

worin wir die Stelle des Methyls immer durch die gleiche

*) Diese Annalen 144, 121 und 156, 259.

D. R.

**) Daselbst 152, 91 und 154, 356.

D. R.

Ziffer (1) andeuten. Von dieser grossen Zahl isomerer Diphenole kennt man bis jetzt erst zwei, das Orcin und das Homopyrocatechin, welches letztere noch kaum untersucht ist.

Das gechlorte Toluol, nach den Nitro- und Bromderivaten und den Sulfosäuren des Toluols zu schliessen, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Parachlortoluol (1,4) und Metachlortoluol (1,3), die sich durch Destillation nicht trennen lassen.

Stammt nun das Orcin von dem ersten oder von dem zweiten dieser isomeren Chlortoluole? Nach unseren gleich zu beschreibenden Versuchen wahrscheinlich von dem Metachlortoluol, und wenn man dabei die gleichzeitige Bildung von Salicylsäure in Betracht zieht, so kommt man für das Orcin zu der Formel 1, 3, 5.

Wie bekannt, werden im Allgemeinen die Metaderivate des Toluols durch Chromsäure sehr langsam oxydirt, während die Paraderivate von diesem Oxydationsmittel sehr leicht angegriffen werden. Diese Verschiedenheit des Verhaltens lässt sich zur Isolirung des Metachlortoluols benutzen. Das gechlorte Toluol, welches bei 157 bis 159° übergang, wurde mit einem grossen Ueberschuss von Kalidichromat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Tage lang erhitzt und während dessen das Oxydationsgemisch einmal erneuert. Zuletzt ging die Oxydation nur mehr sehr langsam voran, wahrscheinlich bestand also der noch übrige nicht angegriffene Theil (etwa 44 pC. des angewendeten Chlortoluols) vorwiegend aus Metachlortoluol; in Sulfosäure verwandelt gab er mit Baryt hauptsächlich das α -Salz und viel weniger β -Salz, als wir aus dem rohen Chlortoluol erhalten hatten.

Die α -Chlorkresylsulfosäure und folglich auch das Orcin scheinen also vom Metachlortoluol abzustammen und die Constitution 1, 3, 5 zu haben. Wir legen dieser Ansicht jedoch keine besondere Wichtigkeit bei, da die hohe Temperatur, bei

welcher die Schmelzung mit Kali vorgenommen werden muß, eine moleculare Umlagerung veranlassen könnte.

Chlorbenzylsulfosäure *).

Wir haben noch eine dritte, den beiden beschriebenen isomere Sulfosäure dargestellt, und zwar erhielten wir diese durch Wechselersetzung von Monochlorbenzylchlorür mit schwefligsaurem Kali. Während in den beiden Chlorkresylsulfosäuren Chlor und Sulfoxyl Wasserstoff im Benzolkern substituieren, ist in der neuen Säure das Sulfoxyl in die Methylseitenkette des Toluols eingetreten :

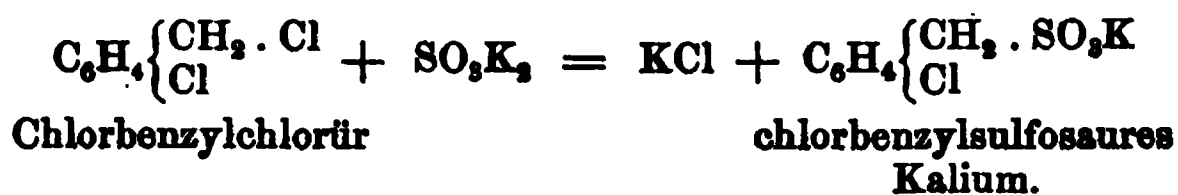


Chlorkresylsulfosäuren

Chlorbenzylsulfosäure.

Zur Darstellung des Chlorbenzylchlorürs wurde Chlorgas in den Dampf des bei 157 bis 159° siedenden Chlortoluols geleitet und das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 212 bis 215° geht das Chlorbenzylchlorür über; es verhält sich wie die Chlorüre der Alkoholradicale.

Erhitzt man es am Rückflusskühler mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali, so löst es sich allmählig auf; die Lösung enthält Chlorkalium und das Kalisalz der neuen Säure :



Zur Trennung der beiden Salze wird die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das Salz der Sulfosäure löst sich auf und scheidet sich beim Erkalten in Blättchen aus; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ist es rein.

*) Vgl. Böhrer, diese Annalen 154, 56.

Chlorbenzylsulfosaures Kalium, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3K + H_2O$.

— Es krystallisirt in grossen flachen concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind. Aus Alkohol krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen.

Bei 160° verliert es sein Krystallwasser und bei höherer Temperatur entwickelt es Dämpfe, die nach Bittermandelöl riechen.

1. 0,4502 Grm. trockenes Salz gaben 0,1584 K_2SO_4 .
2. 0,3727 Grm. trockenes Salz gaben 0,1312 K_2SO_4 .
3. 2,0115 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 170° 0,1385 H_2O .

In 100 Theilen :

	1.	2.	$C_7H_5Cl \cdot SO_3K$
K	15,79	15,80	15,98
	3.		$C_7H_5Cl \cdot SO_3K + H_2O$
H_2O	6,88		6,85.

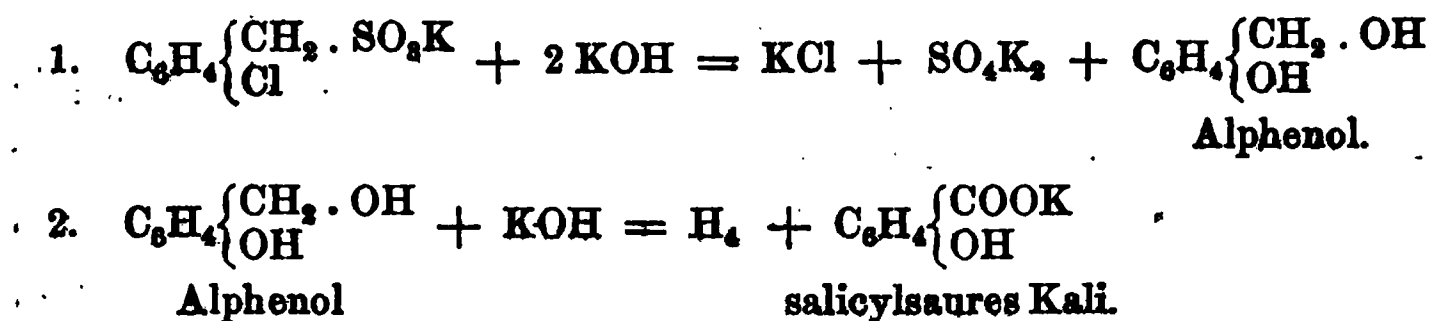
Chlorbenzylsulfosaures Baryum, $(C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$. — Wird erhalten durch Vermischen concentrirter heisser Lösungen von Kalisalz und Chlorbaryum; beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus; das Krystallwasser entweicht bei 160° . In höherer Temperatur verkohlt das Salz und entwickelt nach Bittermandelöl riechende Dämpfe.

1. 0,6366 Grm. trockenes Salz gaben 0,2681 $BaSO_4$.
2. 1,1375 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 170° 0,0345 H_2O .
3. 1,0003 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 170° 0,0337 H_2O .

	1.		$(C_7H_5Cl \cdot SO_3)_2Ba$
Ba	24,76		25,00
	2.	3.	$(C_7H_5Cl \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$
H_2O	3,03	3,36	3,18.

Dem äusseren Anscheine nach könnte man die beschriebenen Salze für homogene Körper halten, sie sind aber nichtsdestoweniger Gemenge von zwei Isomeren; denn beim Schmelzen mit Kali liefern sie Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure; es geht daraus wiederum hervor, dass schon das rohe Chlortoluol zwei isomere Chlortoluole enthalten muss.

Wird chlorbenzylsulfosaures Kali mit seinem doppelten Gewicht Kalihydrat geschmolzen, so tritt starke Bräunung und gegen 250 bis 260° lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. In dem Product konnten wir phenolartige Körper nicht auffinden, sondern nur Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure. Man sollte erwarten, daß sich ein Körper $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2OH \\ OH \end{Bmatrix}$ bei der Reaction bilde, der einerseits Phenol, andererseits Alkohol wäre (Alphenol), offenbar wird jedoch die alkoholische Gruppe $CH_2.OH$ dieses Körpers durch das schmelzende Kali zu Carboxyl $COOH$ oxydirt, wodurch Salicylsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} COOH \\ OH \end{Bmatrix}$ entsteht. Man kann sich daher vorstellen, daß die Reaction in zwei Phasen verläuft:



Die Schmelze wurde behandelt wie oben angegeben; sie lieferte ein Gemenge von Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure in nahezu gleichem Verhältniss. Zur Trennung der beiden Säuren kocht man einige Zeit mit überschüssiger Kalkmilch und filtrirt sodann. Die Salicylsäure bleibt als unlösliches basisches Kalksalz auf dem Filter, die Paraoxybenzoësäure bildet kein unlösliches Kalksalz und geht daher in Lösung. Es ist dieß zwar keine absolute Trennung, immerhin konnten wir mittelst dieser Methode Salicylsäure mit dem Schmelzpunkt 157° und Paraoxybenzoësäure mit dem Schmelzpunkt 210° jede für sich darstellen. Analysen dieser beiden Säuren hielten wir nicht für nöthig, da sich dieselben durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften genügend charakterisiren. Bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Chlorbenzylchlorid bildet sich außer den beiden Sulfosäuren noch

eine in Wasser unlösliche Substanz, welche auf der Salzlösung schwimmt und beim Erkalten fest wird. Sie wurde mit Wasser, danach mit kaltem Aether gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt stellte sie kleine weiße Nadeln dar, die bei 167° schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $(C_7H_6Cl)_2SO_2$.

1. 0,2095 Grm. gaben 0,4077 CO_2 und 0,0768 H_2O .

2. 0,1295 Grm. gaben 0,119 $AgCl$ und 0,100 $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	1.	2.	$(C_7H_6Cl)_2SO_2$
C	52,07	—	52,32
H	4,07	—	3,81
Cl	—	22,75	22,53
S	—	10,60	10,17

Seiner Zusammensetzung nach schließt sich dieser Körper an das Sulfobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$, an, wir nennen ihn (benzylsulfide chlorée) gechlortes Dibenzylsulfon.

Die Mutterlauge dieser Krystalle enthält noch zwei Substanzen, welche unseren Analysen nach die gleiche Zusammensetzung besitzen, wie die bei 167° schmelzenden Krystalle; die eine schmilzt bei 149° , die andere bei 185° . Vielleicht war das Präparat, dessen Analyse oben mitgetheilt wurde, nur ein Gemenge dieser beiden; leider reichte unser Material zu einer genaueren Untersuchung nicht aus.

Um übrigens bezüglich der Zusammensetzung dieses Sulfons jeden Zweifel zu beseitigen, haben wir die analoge Reaction von schwefligsaurem Kali auf das nicht gechlorte Benzylchlorür untersucht. Hierbei entsteht neben benzylsulfo-saurem Kali eine dem Chlordibenzylsulfon ganz entsprechende, nur chlorfreie Substanz, das Dibenzylsulfon; es bildet schöne flache Nadeln, die in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 150° schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel $(C_7H_7)_2SO_2$.

1. 0,1817 Grm. gaben 0,4503 CO₂ und 0,0985 H₂O.
2. 0,1884 Grm. gaben 0,4655 CO₂ und 0,1035 H₂O.
3. 0,1546 Grm. gaben 0,1548 BaSO₄.

In 100 Theilen :

	1.	2.	3.	(C ₇ H ₇) ₂ SO ₂
C	67,58	67,39	—	68,29
H	6,02	6,14	—	5,69
S	—	—	13,78	13,01.

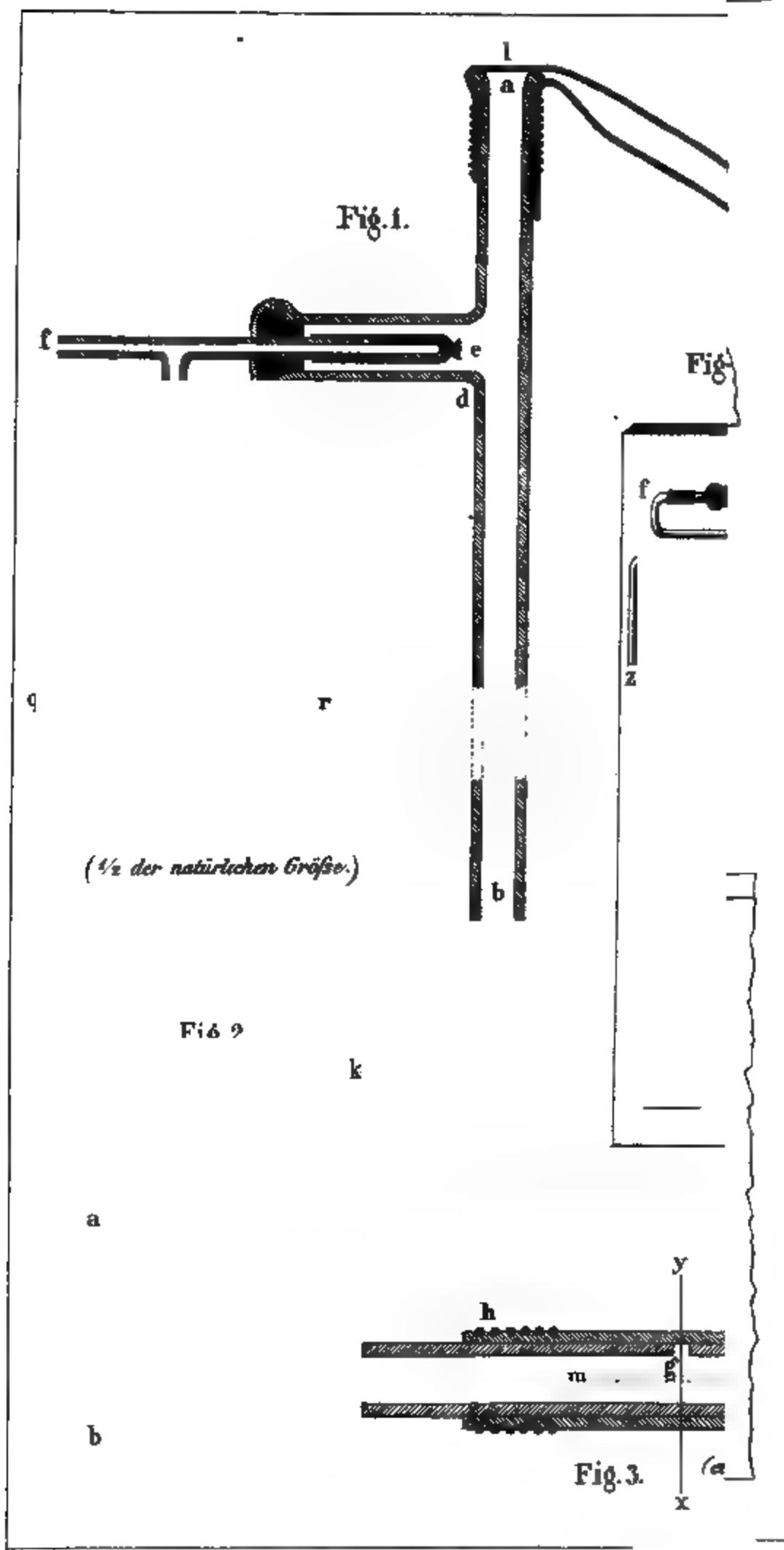
Das benzylsulfosaure Kali verhält sich beim Schmelzen mit Kali wie das chlorbenzylsulfosaure Salz. Der Benzylalkohol, C₆H₅.CH₂.OH, welcher in erster Linie entsteht, wird durch das schmelzende Kali unter Wasserstoffentwicklung zu Benzoësäure, C₆H₅.CO.OH, oxydirt.

Aus dem Wurtz'schen Laboratorium an der École de Médecine.

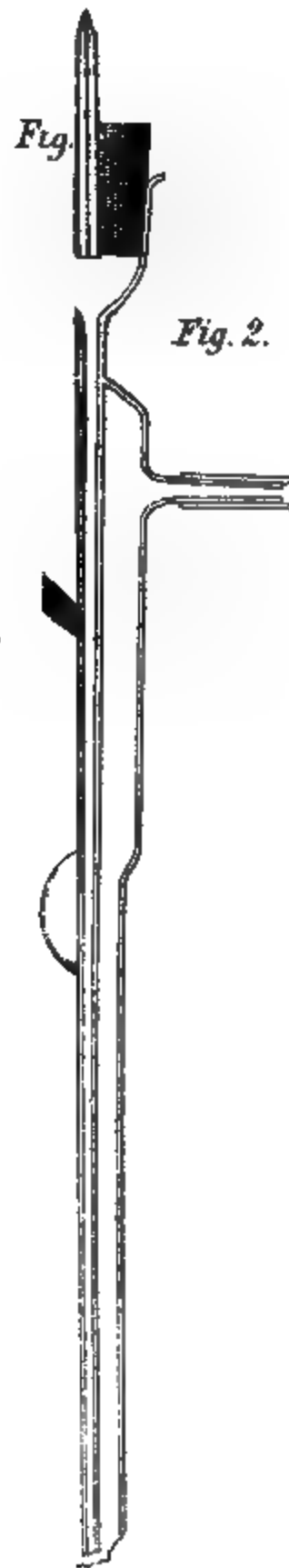


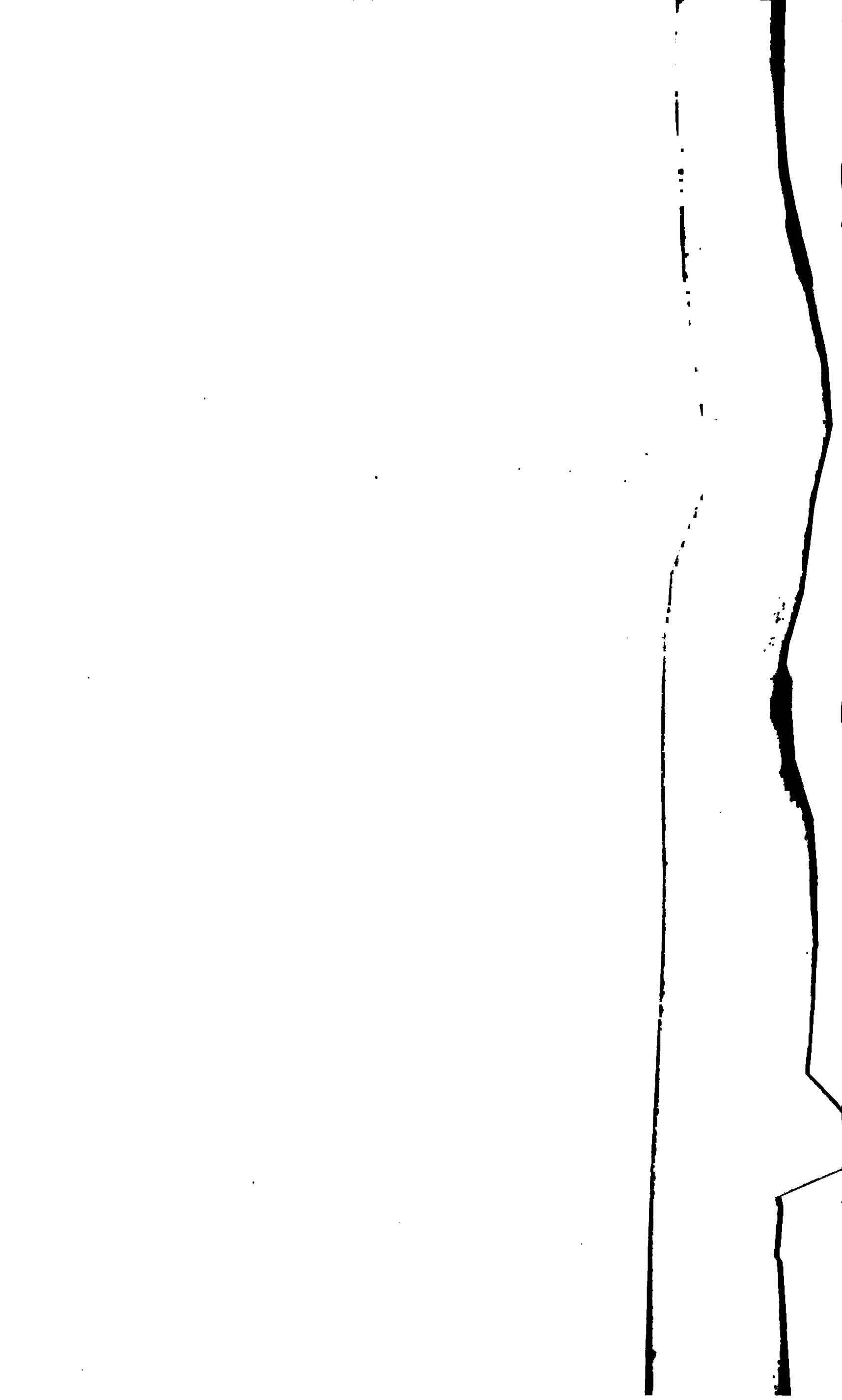
Ausgegeben am 28. December 1872.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.



c





ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

**F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.**

BAND CLXVI.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1873.

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

**F. WÖHLER, J. LIEBIG, H. KOPP,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.**

NEUE REIHE. BAND XC.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1873.

Inhaltsanzeige des CLXVI. Bandes.

E r s t e s H e f t.

	Seite
Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Wislicenus :	
XXIII. Wislicenus, Johannes, Notizen zur Geschichte der Acrylsäure	1
XXIV. Derselbe, über die isomeren Milchsäuren .	8
Clermont, A., Darstellung von trichloressigsaurem Kali aus Chloralhydrat	64
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft :	
I. Oudemans, A. C. jr., über den Einfluß inactiver Lösungsmittel auf das specifische Drehungsvermögen activer Substanzen	65
II. Derselbe, einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alkoholgehalts	78
III. Renesse, J. J. van, über die Zusammensetzung des flüchtigen Oels aus den Früchten von <i>Pastinaca sativa</i> L.	80
Schiff, Hugo, über die Synthese des Coniins (zweite Abhandlung)	88
Debus, Heinrich, über die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyl . . .	109

	Seite
Grieffs, Peter, über die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure	129
Berthelot und Bardy, über die Umwandlung von Aethylnaphta- lin in Acenaphten	135

Z w e i t e s H e f t .

Hlasiwetz, H. und Kachler, J., über einige neue Derivate der Sulfocarbaminsäure	137
Berthelot, M., Bildung von Acetylen durch die dunkle Entladung	145
Boettger, Rud. und Petersen, Theodor, über einige Stick- stoffverbindungen des Anthrachinons	147
Carnelly, Thomas, über die Vanadate des Thalliums . . .	155
Grimshaw, Harry, über Aethylamyl	163
Schorlemmer, Carl, über die Heptane des Steinöls . . .	172
Klein, C., krystallographische Mittheilungen	179
Mauthner, Julius, stud. med., Beiträge zur Kenntniß des Neurins	202
Jagn, Nic., Bemerkung über meine Wasserluftpumpe	208
Hinterberger, Dr. Friedrich, über das Excretin	213

D r i t t e s H e f t .

Hesse, O., Studien über die Alkaloïde der Chinarinden . . .	217
Dale, R. S. und Schorlemmer, C., über das Aurin	279
Lossen, W. und Schifferdecker, P., über Isuretin, eine dem Harnstoff isomere Base	295

	Seite
Kachler, J., Berichtigung	320
Tollens, B. und Wagner, Rich., über ein Parabansäurehydrat	321
Baeyer, Adolf, über die Mellithsäure. Zweite Abhandlung . .	325
Fittig, Rud. und Ostermayer, Eugen, über das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer	361
Volhard, J., über Glycolylsulfoharnstoff	383



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CLXVI. Band.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von
Prof. Wislicenus.

(Eingelaufen den 2. November 1872.)

XXIII. Notizen zur Geschichte der Acrylsäure; von Johannes Wislicenus.

1) *Directe Ueberführung der Acrylsäure in Glycerinjodpropionsäure* *). Durch die in folgender Abhandlung mitgetheilte Beobachtung, daß Hydracrylsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff sehr leicht in Glycerinjodpropionsäure zurückführbar ist, wurde ich veranlaßt, das Verhalten des Jodwasserstoffs zur Acrylsäure selbst zu untersuchen.

Nach dem Verfahren von Redtenbacher und von Claus wurde Acrolein durch Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit Silberoxyd in Acrylsäure übergeführt. Aus der filtrirten Silbersalzlösung wurde durch Schwefelwasserstoff das Metall gefällt, der Gasüberschufs in der Wärme verjagt, die saure Lösung fast genau mit Soda neutralisirt und im Wasser-

*) Erste Notiz : Berichte der deutsch. chemischen Gesellsch. 8, 810.

bade zur Trockne verdampft. Es hinterblieb acrylsaures Natrium in undeutlich krystallinischen, seideartig glänzenden Krusten, welche sich in starkem Alkohol schwer lösen und zwar beim Sieden kaum reichlicher als bei gewöhnlicher Temperatur.

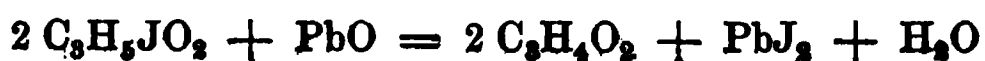
Ein Gramm dieses Salzes genügte vollkommen zur Darstellung von Glycerinjodpropionsäure und zur Identificirung der letzteren. Die angegebene Menge wurde mit 6 CC. destillirt gesättigter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohre 3 Stunden lang auf 130° erhitzt. Der Inhalt des erkalteten Rohres gab beim Schütteln mit Aether an diesen die Glycerinjodpropionsäure ab, welche nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als krystallinische Masse zurückblieb. Durch Abpressen zwischen Fließpapier und zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig heißem Wasser wurde sie vollkommen farblos in ihren charakteristischen Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 83 bis 84° , der Geruch, das Verhalten zu Wasser, kurz alle Eigenschaften stimmten mit denen der aus Glycerinsäure gewonnenen Jodpropionsäure überein.

Zum Ueberflufs habe ich noch eine Jodbestimmung ausgeführt.

0,3564 Grm. der umgeschmolzenen Säure wurden in Wasser gelöst und vollständig durch Natriumamalgam zersetzt. Die stark alkalisch reagirende wässrige Lösung wurde mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silberlösung ausgefällt. Es resultirten 0,4009 Jodsilber, welche 0,224292 Jod oder 62,93 pC. entsprechen. Die Formel $C_3H_5JO_3$ verlangt 63,50 pC.

2) *Darstellung von Acrylsäure aus Glycerinjodpropionsäure.* — Beilstein schlägt zur Darstellung der Acrylsäure aus Glycerinjodpropionsäure vor, die möglichst concentrirte Lösung der letzteren mit Bleioxyd oder Bleicarbonat zu sättigen, die filtrirte Bleisalzlösung einzudampfen und der trockenen Destillation zu unterwerfen. Man kann sich indessen die Dar-

stellung des Bleisalzes und das Einkochen der Lösung zweckmäßiger ersparen, wenn man ein inniges Gemisch von krySTALLISIRTER JODPROPIONSÄURE mit der berechneten Menge fein pulverisirtem Bleioxyd in eine Retorte bringt, mit etwas Bleioxyd überschichtet und direct über freiem Feuer langsam abdestillirt. Als Vorlage wendet man eine zweite Retorte an, setzt dem noch etwas jodhaltigen Destillate wieder etwas Bleioxyd zu und destillirt von Neuem. Eventuell kann noch eine weitere Rectification über etwas Bleioxyd nöthig werden. In wenigen Stunden wird so nach dem Schema



eine sehr gute Ausbeute etwas Wasser enthaltender, sonst reiner Acrylsäure gewonnen.

XXIV. Ueber die isomeren Milchsäuren; von *Demselben*.

Während der letztvergangenen Jahre habe ich durch das Mittel von Correspondenzen der chemischen Gesellschaft in Zürich an die deutsche chemische Gesellschaft in Berlin wiederholte Berichte aus einer gröfseren Untersuchungsreihe über die Isomeren der Gährungsmilchsäure gegeben, ohne bisher zum Abschlusse auch nur vereinzelter Theile dieser Arbeit gelangen zu können. Der grofse Umfang derselben, die Nothwendigkeit, viele einander bedingende Partieen gleichzeitig anzugreifen, theilweise Schwierigkeiten in der Beschaffung genügender Quantitäten des stofflichen Materials, das Auftauchen neuer Aufgaben, deren zum Theil sehr langwierige Lösung der weiteren Verfolgung des eigenthümlichen Programms vorausgehen mußte und vor Allem Ueberhäufung mit rein amt-

lichen Geschäften machen es mir erst jetzt, wo Einzelnes fast schon veraltet ist, möglich, mit ausführlichen Mittheilungen zu beginnen.

Zur Wiederaufnahme des Studiums der Milchsäuren wurde ich zunächst durch die Arbeiten von Wichelhaus *) über die nach Moldenhauer durch Umwandlung der Beilstein'schen Hydracrylsäure bei längerem Kochen mit Silberoxyd entstehende Milchsäure veranlaßt. Wichelhaus erklärte dieselbe für Aethylen- oder Fleischmilchsäure, obgleich es ihm so wenig wie später v. Richter **) gelang, ein wohl charakterisirtes Zinksalz darzustellen. Nach der Beobachtung eines aus heifser alkoholischer Lösung krystallinisch anschiefenden Natriumsalzes der Beta-Oxybuttersäure gelang mir der Nachweis, dafs aus dem Reactionsproducte von Beta-Jodpropionsäure und Silberhydrat sofort auf dem gleichen Wege ein ähnliches Salz von der Zusammensetzung des Natriumlactats erhalten werden könne. Bei gewissen Uebereinstimmungen der Angaben über die Natur des Zinksalzes der aus der Beilstein'schen Hydracrylsäure erhältlichen Milchsäure mit den von mir an synthetischer Aethylenmilchsäure gemachten Beobachtungen war ich zunächst geneigt, mich der Meinung von Wichelhaus anzuschliessen, nahm mir indessen vor, auch die Fleischmilchsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Dieselbe ergab nun bald, dafs die Milchsäure der Fleischflüssigkeit ein Gemisch von zwei verschiedenen Körpern ist, und dafs die früheren Angaben über ihre Salze zum grofsen Theile eben nur für ein solches Gemenge passen. In ihren Zinksalzen konnten beide durch verschiedene Löslichkeit derselben in mäfsig verdünntem Alkohol von einander getrennt werden. Es zeigte sich sofort, dafs die in der Fleischflüssigkeit vor-

*) Diese Annalen 144, 1 und 144, 352.

**) Zeitschr. f. Chemie 1868, 449.

wiegende Milchsäuremodification mit der aus Glycerinjodpropionsäure dargestellten und mit der Aethylenmilchsäure *nicht* identisch ist, sich aber durch Krystallwassergehalt und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze, sowie durch ihr optisches Drehungsvermögen von der Gährungsmilchsäure wesentlich unterscheidet. Es schien nun zunächst die Identität der, nicht oder nur sehr schwer krystallisirende Salze liefernden zweiten Fleischmilchsäure mit der Beta-Oxypropionsäure aus Beta-Jodpropionsäure annehmbar zu sein, bis sich auch für diese beiden totale Verschiedenheit herausstellte. Die Beta-Oxypropionsäure ist keine Aethylenmilchsäure, dagegen liegt letztere fast unzweifelhaft in der zweiten Fleischmilchsäure vor.

Der Nachweis zweier Milchsäuremodificationen im Fleische forderte zu Untersuchungen auch in anderen physiologischen und pathologischen Körperflüssigkeiten auf, zu welchen mir wiederholt günstiges Material zu Gebote stand. Die Frage nach ihren Quellen im Organismus drängte sich hervor; das optische Drehungsvermögen der einen reizte zu Untersuchungen über die tieferen Ursachen desselben, oder besser über den Zusammenhang dieser Erscheinung mit anderen physikalischen Eigenschaften. Als chemische Hauptfrage aber stand allen anderen die nach der chemischen Structur der *vier* jetzt anzuerkennenden Milchsäuremodificationen voran, da die bisherigen Anschauungen über atomistische Constitution organischer Körper nur zwei Milchsäureformeln ergaben.

Ich bin gegenwärtig in meinen Arbeiten über diese Gegenstände an einem Punkte angelangt, bei welchem eine zusammenschließende Darstellung ihrer Resultate theilweise möglich ist.

E r s t e A b h a n d l u n g.

Die Umwandlungsproducte der Glycerinjodpropionsäure durch feuchtes Silberoxyd. Hydracrylsäure und ihre Begleiter.

Beilstein *), der Entdecker der Beta- oder Glycerinjodpropionsäure, suchte zuerst aus derselben durch Behandlung ihrer wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd Milchsäure darzustellen, erhielt indessen statt dieser eine Säure, welche zwar wie die Milchsäure einen Syrup bildete, indessen von den bekannten Lactaten durchaus abweichende Salze lieferte, die sich beim Erhitzen leicht unter Bildung von Acrylsäure zersetzten. Die Analysen des Blei- und Silber-salzes ergaben ihm die Formeln $C_{12}H_{19}Pb_3O_{11}$ ($Pb = 103,5$) und $C_{12}H_{19}Ag_3O_{11}$, wonach sich die der Säure zu $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet. Bei trockener Destillation lieferte sie Acrylsäure



und wurde deshalb *Hydracrylsäure* genannt.

Zwei Jahre später erhielt Moldenhauer **) durch eine Viertelstunde währendes Kochen von Jodpropionsäure mit Silberoxyd ein Salz von der Zusammensetzung des milchsauren Silbers $C_3H_5AgO_3$. Auch bei der Zersetzung mit Alkali und bei der Behandlung der Hydracrylsäure Beilstein's mit Natriumamalgam wurde die gleiche Säure gebildet, welche Moldenhauer ohne Weiteres für Milchsäure hielt. Die Hydracrylsäure ist daher nach ihm lediglich als Uebergangsproduct zwischen Beta-Jodpropionsäure und Milchsäure zu betrachten.

*) Diese Annalen 122, 366.

**) Daselbst 121, 330.

Nach den schon erwähnten Arbeiten von **Wichelhaus** *) und **v. Richter** **) sprach ich bei meiner ersten Notiz ***) die Ueberzeugung aus, daß die **Beilstein'sche Hydracrylsäure** $C_{12}H_{22}O_{11}$ nicht existire, sondern die **Beta-Jodpropionsäure** *direct* in eine **Milchsäure** verwandelt werde, deren Identität mit der **Fleischmilchsäure** noch zu prüfen sei.

Im nächsten Jahre trat **N. Socoloff** †) auf Grund der Untersuchung des Calciumsalzes der aus **Beta-Jodpropionsäure** entstehenden Säure $C_3H_6O_3$ jener Auffassung entgegen, indem er dessen totale Verschiedenheit von denen der beiden bisher bekannten Milchsäuren nachwies. Die **Beta-Oxypropionsäure** ist nach ihm vielmehr als **Glycerinaldehydsäure**, die **Beta-Jodpropionsäure** als das einfache „**Jodanhydrid**“ derselben zu betrachten.

Gegen diese Interpretation sprach ich mich noch in demselben Jahre ††) aus, da es mir nicht gelingen wollte, aus der „**Glycerinaldehydsäure**“ durch Oxydation zur **Glycerinsäure** zu gelangen oder durch Behandlung mit **Natriumamalgam** das **Glycerin** zu regeneriren.

Bald darauf †††) gab ich einige Notizen über das Verhalten des **Natriumsalzes** bei höherer Temperatur. Dasselbe giebt **Wasser** aus und liefert eine Masse von der Zusammensetzung des **Natriumacrylats** $C_3H_3NaO_2$, ist mit letzterem indessen nicht einfach identisch, sondern enthält eine mit der **Acrylsäure** isomere Säure, welche ich **Paracrylsäure** nannte.

*) Diese Annalen 144, 352.

**) Zeitschrift für Chemie 1868, 449.

***) Dasselbst 684.

†) Diese Annalen 150, 167.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 619.

†††) Dasselbst 2, 243.

v. Schneider und Erlenmeyer *) zeigten sodann, daß die Beta-Jodpropionsäure durch Kaliumäthylat direct in Acrylsäure verwandelt wird und suchten dadurch die Structurformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ für erstere zu beweisen. An diese Mittheilung schloß Erlenmeyer einige Speculationen über die Constitution ihrer Umwandlungsproducte, namentlich der Beilstein'schen Hydracrylsäure.

Ich beschrieb sodann **) das krystallinische Zinksalz der Beta-Oxypropionsäure und sein eigenthümliches Verhalten zu Wasser, sowie eine Reihe von Nebenproducten bei der Umwandlung der Beta-Jodpropionsäure durch Silberhydrat, unter denen von vorn herein Acrylsäure neben Dihydracrylsäure und einer als Paradipimalsäure bezeichneten neuen Säure auftritt. Dieselben Körper wurden auch erhalten, wenn die durch Erhitzen des Natriumsalzes der Beta-Oxypropionsäure entstehende, früher als Natriumparacrylat hezeichnete Masse mit Wasser behandelt wird.

Im gleichen Jahre veröffentlichte Heintz ***) Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Beta-Jodpropionsäure in alkoholischer und wässeriger Lösung und machte bald darauf †) Mittheilung über ein schwer lösliches Zink-Calciumdoppelsalz der aus Beta-Jodpropionsäure dargestellten Milchsäure, in welchem er ein vortreffliches Mittel zu ihrer Reindarstellung fand.

Bei der Einwirkung von Kalkmilch auf Beta-Jodpropionsäure erhielt Heintz gleichzeitig neben dem von Socoloff dargestellten Calciumsalz $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ ein solches von der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{CaO}_5 + \text{H}_2\text{O}$, aus welchem er bei der

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 339.

**) Daselbst 8, 808.

***) Diese Annalen 156, 25.

†) Daselbst 157, 291.

Zersetzung mit Oxalsäure neben der Säure $C_3H_6O_3$ noch Acrylsäure erhielt, welches also ein Doppelsalz zweier Säuren zu sein schien :



Dasselbe bildete sich auch, wenn reine Acrylsäure mit Kalk gesättigt und nach Zusatz etwa der äquivalenten Menge des Socoloff'schen Calciumsalzes zur Krystallisation verdunstet wurde. Außerdem erhielt Heintz einen fast unlöslichen Körper in sehr geringer Menge, der bei der Analyse eine der Formel $C_{18}H_{26}O_{18}$ entsprechende Zusammensetzung ergab, indessen nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Beilstein'sche Hydracrylsäure hat Heintz nicht erhalten. Die an ihrer Stelle entstehende Milchsäuremodification faßt Heintz, wie zuerst Wichelhaus und später für einige Zeit auch ich selbst, als Aethylenmilchsäure auf.

Meine im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen zeigten in erster Linie, wie schon in den citirten früher publicirten Notizen von mir angegeben wurde, daß unter den bei der Umwandlung der Beta-Jodpropionsäure durch feuchtes Silberoxyd direct entstehenden Säuren die Beilstein'sche Hydracrylsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ nicht auftritt. Das Hauptproduct ist vielmehr ein Isomeres der Milchsäure und zwar eine selbstständige Modification derselben, welche bei der trockenen Destillation in Wasser und Acrylsäure zerfällt. Sollte eine Säure von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ wirklich unter Umständen entstehen, so muß dieselbe (ich werde am Schlusse dieses Aufsatzes zeigen, wie ihre Bildung gedacht werden könnte) als ein Derivat der Säure $C_3H_6O_3$ angesehen werden. Diese thatsächlichen Verhältnisse, ferner die Nothwendigkeit, jede der isomeren Milchsäuren mit einem besonderen Namen zu belegen und endlich der Umstand, daß als Beta-Oxypropionsäure der üblichen

Nomenclatur gemäß die Aethylenmilchsäure zu bezeichnen sein wird, haben mich veranlaßt, für die aus Glycerinjodpropionsäure dargestellte Milchsäuremodification den Namen *Hydracrylsäure* beizubehalten.

A. Die Hydracrylsäure, $C_3H_6O_3$.

(*Glycerinaldehydsäure nach Socoloff, Aethylenmilchsäure nach Wichelhaus und nach Heintz.*)

Nach Beilstein's Angaben aus Glycerinsäure dargestellte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser vollkommen gereinigte Beta-Jodpropionsäure wurde in warmer Lösung durch einen geringen Ueberschuß frisch gefällten und bis zur vollkommenen Neutralität ausgewaschenen Silberoxyds zersetzt. Um die Säure Beilstein's $C_{13}H_{22}O_{11}$, wenn sie überhaupt vorhanden war, nicht durch längeres Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in Milchsäure zu verwandeln (Moldenhauer), wurde nicht allein ein beträchtlicher Ueberschuß desselben, sondern auch längeres Sieden umgangen. Letzteres ist für die vollständige Entjodung um so weniger erforderlich, als sie schon unterhalb 100° leicht und schnell erfolgt. Die von dem abgeschiedenen Jodsilber durch Filtration getrennte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert, das Filtrat in flacher Schale auf dem Wasserbade erwärmt bis der Gasüberschuß entfernt war, hierauf mit Soda *genau* neutralisirt, und endlich eine geringe zurückbehaltene Quantität der ursprünglichen Säurelösung hinzugefügt, so daß blaues Lackmuspapier von der Flüssigkeit schwach geröthet wurde. Es war auf diese Weise jedenfalls dafür gesorgt, daß die etwa vorhandene dreibasische Säure Beilstein's *nicht* nach der möglichen Gleichung :



in Milchsäure übergehen konnte. Wenn etwa die Umsetzung

derselben durch Wasser allein hätte bewerkstelligt werden können :



so hätte sie sich durch den Eintritt stark saurer Reaction manifestiren müssen.

Beim Eindampfen der fast neutralen Natriumsalzlösung trat nun eine solche Aenderung der Reaction *nicht* ein. Die bis zum Syrup eingeeengte Flüssigkeit färbte blaues Lackmuspapier schwach violett. Ein Entweichen reichlicher Quantitäten von freier Säure mit den Wasserdämpfen konnte absolut nicht beobachtet werden. Um über diesen Punkt vollständige Sicherheit zu haben, concentrirte ich einmal einen Theil der Flüssigkeit durch Destillation aus einer Retorte. Das in der Vorlage condensirte Wasser zeigte nur spurweise saure Reaction, eben so der Rückstand. Der letztere wurde in allen Fällen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und zunächst mit Alkohol von 95 pC. siedend extrahirt. Es löst sich bei Weitem die Hauptmenge der trockenen schwach gelblich gefärbten Natriumsalze darin auf und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus, während ein Rückstand hinterbleibt, welcher neben zwei in starkem Alkohol schwer löslichen Salzen ein darin absolut unlösliches enthält. Um die beiden ersteren möglichst zurückzuhalten, wendete ich in der Folge zur Extraction des am leichtesten löslichen Natriumsalzes eine dazu unzureichende Quantität Weingeist an, liefs das Gelöste durch Erkalten möglichst auskrystallisiren und benutzte die filtrirten Mutterlaugen jedesmal wieder zu neuer Extraction, bis beim Erkalten keine wesentliche Abscheidung mehr erfolgte.

Die Ergebnisse der Untersuchung des schwer löslichen und unlöslichen Theils werden den Gegenstand eines späteren Abschnitts bilden.

Das beim Erkalten der siedend filtrirten alkoholischen Auszüge abgeschiedene Salz wurde durch zweimaliges Um-

krystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel vollkommen rein und farblos erhalten. Es ist dasselbe

hydracrylsäures Natrium. — Die einzelnen Krystalle sind meist undeutlich ausgebildet, nur bei sehr langsamer Ausscheidung aus heißer, nicht vollständig gesättigter Lösung erhält man mit bloßem Auge erkennbare Formen, und zwar platte Prismen, deren Enden von zuspitzenden Flächen ungleicher Neigung und Entwicklung gebildet werden. Meist sind dieselben zu lockeren Krusten mit einander verwachsen. An feuchter Luft zerfließt das Salz außerordentlich leicht, trocknet aber im Wasserbade wieder vollkommen aus. Von ganz wasserfreiem Alkohol wird es selbst beim Sieden schwer gelöst, von 95 procentigem etwas leichter und krystallisirt dann beim Erkalten wesentlich wasserfrei aus. Verdünnterer Alkohol nimmt bedeutend größere Quantitäten auf, doch erfolgt dann die Wiederabscheidung beim Erkalten entweder gar nicht, oder, bei mittlerem Wassergehalte des Alkohols, in Gestalt eines wässerigen Syrups.

Das krystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert im Luftbade bei 100 bis 110° nicht mehr an Gewicht und schmilzt ohne Gewichtsverlust constant zwischen 142 und 143° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Erst bei stärkerem Erhitzen wirft die geschmolzene Masse bei circa 180° einige Blasen. Zwischen dieser Temperatur und 200° entweicht unter Aufschäumen genau ein Molecul Wasser und die Masse wird, ohne sich gefärbt zu haben, wieder fest. Erst bei viel stärkerem Erhitzen tritt Bräunung und Zersetzung ein.

Bei der Analyse wurde folgendermaßen verfahren :

Zur Natriumbestimmung wurden bei 110° getrocknete Proben zunächst im bedeckten Platintiegel bis zur Wiedererstarrung, darauf im offenen Tiegel bis zur vollständigen

Verkohlung erhitzt. Die erkaltete schwarze Asche wurde hierauf mit reiner concentrirter Schwefelsäure vorsichtig übergossen, diese langsam abgeraucht, der nun weiß gewordene Rückstand geglüht und zuletzt schnell bei aufgelegtem Deckel im Gasgebläse zusammengeschmolzen. Die blaue Flamme des letzteren färbte sich dabei nicht gelb. Nach dem Erkalten im Exsiccator wurde das schwefelsaure Natrium gewogen.

Bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts wurde die Verbrennung im Sauerstoffstrome zuerst möglichst vollendet und Wasser und Kohlensäure vollkommen in die Absorptionsapparate übergeführt. Darauf wurde das Schiffchen mit der noch ziemlich kohlehaltigen Asche aus dem erkalteten Rohre herausgezogen, mit frisch geschmolzenem chemisch reinem stark überschüssigem Kaliumbichromat angefüllt, noch einmal in das Verbrennungsrohr eingeführt und durch neues Glühen nicht nur die noch vorhandene Kohle verbrannt, sondern auch die an Natrium gebundene Kohlensäure in Freiheit gesetzt und in den Absorptionsapparat übergeführt. Der Rückstand im Platinschiffchen erwies sich dann stets vollkommen frei von Kohlensäure. Nun erst wurden die Absorptionsapparate gewogen (Analysen III. und IV.).

Ich überzeugte mich übrigens bald, dafs vollkommen genau stimmende Resultate auch erhalten werden, wenn man die kohlehaltige Asche im Schiffchen direct wägt und die dem Natriumgehalte entsprechende Menge von gebundener Kohlensäure zu der aufgefangenen hinzuzählt. Zieht man hierauf vom Gesamtgewichte der Asche das durch Rechnung gefundene Gewicht des kohlensauren Natriums ab, so ist die Differenz als Kohlenstoff zu dem aus der Gesamtmenge der Kohlensäure ermittelten zuzuzählen (Analyse VI.).

Zu den folgenden Analysen wurden Präparate von zwei ganz verschiedenen Darstellungen genommen und zwar gehörig gemischt nach IV., V., VI. jedesmal zusammen.

- I. 0,7164 Grm. des trockenen Salzes gaben 0,4543 Na_2SO_4 .
 II. 0,5352 Grm. gaben 0,3376 Na_2SO_4 .
 III. Aus 0,2173 Grm. Substanz wurden 0,0912 H_2O und im Ganzen 0,2532 CO_2 erhalten.
 IV. 0,2175 Grm. gaben 0,0868 H_2O und 0,2549 CO_2 .
 V. 0,3168 Grm. lieferten 0,2020 Na_2SO_4 .
 VI. 0,1398 Grm. gaben 0,0549 H_2O , 0,1317 CO_2 und 0,0675 kohlehaltige Asche.

Diese Zahlen entsprechen durchaus der Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$:

	Berechnet		Gefunden						
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C ₈	36	32,14	—	—	31,78	31,96	—	32,00	31,91
H ₅	5	4,46	—	—	4,66	4,43	—	4,36	4,48
Na	23	20,54	20,54	20,48	—	—	20,65	—	20,52
O ₃	48	42,86	—	—	—	—	—	—	43,09
	112	100,00							100,00.

Oben wurde erwähnt, daß das hydracrylsaure Natrium beim Erhitzen auf mindestens 180° genau ein Molecul Wasser unter Aufschäumen verliert. Der Austritt desselben erfolgt sehr langsam, wenn die Temperatur unter 200° gehalten wird, schneller bei höherer Temperatur, in kurzer Zeit bei 250° . Die zurückbleibende weiße poröse Masse verliert bei 300° nicht mehr an Gewicht und färbt sich erst bei noch stärkerer Hitze unter Zersetzung.

- I. 0,8814 Grm. bei 100° getrockneten Salzes, bei 250° bis zu constantem Gewicht erhitzt, verloren 0,1415 Wasser oder 16,05 pC.
 II. 0,5629 Grm. gaben bei derselben Temperatur einen Gewichtsverlust von 0,0885 oder 15,98 pC. Wasser.
 Aus dem Verhältniß $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ berechnet sich ein Wasserverlust von 16,07 pC.

Daß hierbei *nur* Wasser entweicht, ergiebt die Elementaranalyse des porösen Rückstands.

- I. 0,4744 Grm. desselben gaben 0,3588 Na_2SO_4 .
 II. 0,4047 Grm. gaben 0,3039 Na_2SO_4 .
 III. 0,1822 Grm. lieferten 0,0553 H_2O und 0,2523 CO_2 .

Der Rückstand hat daher die Zusammensetzung des acryl-sauren Natriums :

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₃	36	38,30	—	—	37,77
H ₃	8	3,19	—	—	3,37
Na	23	24,47	24,50	24,29	—
O ₂	32	34,04	—	—	—
	94	100,00.			

Die Vermuthung, dieses Salz wirklich in Händen zu haben, mußte ich indessen fallen lassen, als ich die Beobachtung machte, daß die trockene Masse sich beim Befeuchten mit kaltem Wasser sehr bedeutend erwärmte und nach dem Wiederaustrocknen bei 110° wieder um fast die Hälfte des ursprünglich bei 250° verlorenen Gewichts schwerer geworden war. Das Natriumsalz reiner, aus Acrolein dargestellter Acrylsäure, welches ich mir in größerer Menge bereitete und das bei der Analyse ebenfalls der Formel C₃H₃NaO₂ entsprechende Resultate lieferte, zeigte beim Zusammenbringen mit Wasser nicht nur *keine* Erwärmung, sondern auch beim Wiederaustrocknen *keine* Gewichtszunahme.

Das aus dem hydracrylsauren Natrium dargestellte Salz C₃H₃NaO₂ war also von dem eigentlichen Acrylat durchaus verschieden. Diese Beobachtung veranlafste mich seinerzeit, das erstere als das Salz einer *Paracrylsäure* zu bezeichnen *), bis ich bei näherer Untersuchung fand, daß es ein Gemisch von gewöhnlichem Acrylat mit isomerem, Wasser bindendem Salze ist **). Die ausführlichere Mittheilung meiner betreffenden Untersuchungen gebe ich in einem der folgenden Aufsätze.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 243.

**) Daselbst 2, 809.

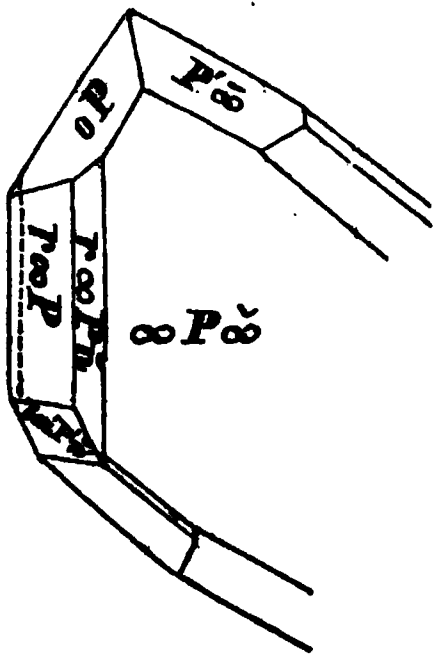
Hydracrylsäures Zink, $C_6H_{10}ZnO_6 + 4H_2O$. — Das Zinksalz der aus der Beta-Jodpropionsäure dargestellten Milchsäure war früher, zuletzt auch noch von mir und Socoloff, als nicht krystallisirende amorphe Masse gewonnen worden. Ich fand bald *), dafs es aus dem beim Verdunsten seiner Lösung im Wasserbade zurückbleibenden Syrup nur deshalb nicht krystallisirt, weil diesem die nöthige Menge Krystallwasser fehlt. Läfst man diesen Syrup an feuchter Luft stehen, so verwandelt er sich nach längerer Zeit vollkommen in eine krystallinische Masse, welche sich in wenig Wasser löst und beim Verdunsten desselben bei gewöhnlicher Temperatur in ausgezeichnet schön ausgebildeten Krystallen anschiefst.

Ich habe das Zinksalz sowohl aus der rohen Säure durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Zink, als auch mittelst der aus dem reinen Natriumsalze durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung abgeschiedenen Säure dargestellt. Wird die vom überschüssigen kohlensauren Zink abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet oder auch über freiem Feuer siedend bis zur richtigen Concentration verdampft, so krystallisirt das Salz aus der noch nicht syrupdicken Lösung beim Erkalten in kurzer Zeit aus.

Die Krystalle, von denen ich einzelne von 12 bis 15 MM. Längendurchmesser erhielt, zeigen auf ihren Flächen ausgezeichneten Glas- bis Diamantglanz, gehören dem anorthischen Systeme an und sind regelmäfsig unter einander verwachsen, also nicht nach allen Seiten hin ausgebildet.

Herr F. Schälch von Schaffhausen, welcher die Güte hatte eine Messung der Winkel vorzunehmen, händigte mir darüber folgenden Bericht ein.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 810.



„Die Stellung der Krystalle wurde so gewählt, wie es aus den Buchstabenzeichnungen bei der aus mehreren Krystallen zusammengestellten Figur hervorgeht. Von den vorhandenen Flächen kommen auf die prismatische Zone $r\infty P$. $l\infty P$. $\infty P\check{\infty}$. $r\infty P\check{n}$, auf die der Queraxe parallele Zone OP und $P\infty$. Die in der Figur noch angedeuteten hinteren

Tetartopyramidenflächen ließen sich, mit Ausnahme der als $rm'P\check{n}$ vorläufig bezeichneten Fläche, zwar an einigen Krystallen erkennen, aber ihrer Kleinheit und von dem Glanze der übrigen sehr abstechenden Mattigkeit halber nicht messen. Dasselbe gilt von der an 2 bis 3 Individuen noch zur Ausbildung gekommenen Prismenfläche $l\infty P$. Wirklich gemessen wurden folgende Winkel :

$$\begin{aligned} \infty P\check{\infty} : r\infty P &= 106^{\circ}53' \\ \infty P\check{\infty} : \infty P\check{n} &= 149^{\circ}16,5' \\ \infty P\check{\infty} : OP &= 95^{\circ}44' \text{ und } 84^{\circ}16' \\ OP : r\infty P &= 140^{\circ}12' \\ OP : P\infty &= 107^{\circ}34' \\ \infty P\check{\infty} : P\infty &= 90^{\circ}16' \\ r\infty P : rm'P'\check{n}' &= 150^{\circ}22' \\ \infty P\check{\infty} : rm'P'\check{n}' &= 94^{\circ}48' \text{ und } 85^{\circ}12'. \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Axenverhältnisse fehlt noch wenigstens eine Winkelangabe, weshalb eine solche hier nicht ausgeführt werden konnte.“

An gewöhnlicher Luft beständig, verwittern die Krystalle im Exsiccator langsam. Bei 60° schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und erstarrt in der Kälte allmählig wieder krystallinisch, schnell bei Berührung mit einem Krystall. Letztere Eigenschaft geht vollkommen verloren, wenn in offenen Gefäßen die Schmelztemperatur längere Zeit inne gehalten wird.

Es entweicht dann Wasser und fehlt daher der betreffende Antheil bei der Krystallisation. Wird dieser Wasserverlust mit geringem Ueberschufs wieder ersetzt, das Ganze erwärmt und homogen gemischt, so tritt beim Erkalten sehr bald Krystallisation ein.

Zur Bestimmung des Krystallwassers mufs im Anfange vorsichtig nur auf 50 bis 60° erwärmt werden. Ist die ganze Masse verwittert oder die geschmolzene Flüssigkeit bei 60° wieder erstarrt, so wird das Trocknen leicht und ohne Nebenverluste bei 100 bis 110° vollendet. Wird von vornherein auf diese Temperatur erhitzt, so fällt, durch Zersetzung eines kleinen Theils des neutralen Salzes in basisches Salz und freie mit verdampfende Säure, der Gewichtsverlust zu hoch aus. Die Analyse des trockenen Rückstands (Analyse IV.) ergibt dann für den Kohlenstoff etwas zu niedrige, für Zink dem entsprechend zu hohe Zahlen.

- I. 0,4847 Grm. des krystallinischen Salzes verloren 0,1100 Wasser. Die zurückbleibenden 0,3474 Grm. trockenes Salz hinterliessen, im offenen Tiegel verbrannt, 0,1250 Zinkoxyd.
- II. 0,9360 Grm. krystallisirten Salzes verloren 0,2142 Wasser.
- III. 0,1936 Grm. des trockenen Salzes gaben bei der Verbrennung 0,0702 H₂O, 0,2099 CO₂ und 0,0648 ZnO.
- IV. 0,2032 Grm. *schnell* entwässerten Salzes lieferten dagegen 0,0729 H₂O, 0,2188 CO₂ und 0,0688 ZnO.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das getrocknete Salz die Formel C₆H₁₀ZnO₆.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	III.	IV.
C ₆	72	29,64	—	29,57	29,27
H ₁₀	10	4,11	—	4,03	3,99
Zn	65	26,75	26,77	26,86	27,17
O ₆	96	39,50	—	—	—
	243	100,00,			

während dem krystallwasserhaltigen Salz der Ausdruck C₆H₁₀ZnO₆ + 4H₂O zukommt :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
$C_6H_{10}ZnO_6$	243	77,14	77,81	77,12
$4H_2O$	72	22,86	22,69	22,88
	315	100,00.		

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und mit über 60° warmem Wasser in jedem Verhältnisse mischbar.

Dieses Zinksalz ist später auch von Heintz *) mit gleichem Erfolge analysirt.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurden gesättigte Lösungen, durch längeres Zusammenstehen pulverisirten Salzes mit Wasser dargestellt, im Luftbade zunächst bei 70° zur Trockne verdunstet und bei 110° völlig entwässert.

1,9628 Grm. einer bei 16,5° gesättigten Lösung hinterließ 0,8012 getrockneten Salzes, aus welchem 0,2664 Zinkoxyd, entsprechend 26,68 pC. Zink erhalten wurde. Daraus berechnet sich die Menge des krystallinischen Salzes zu 1,0386 Grm., die Menge des lösenden Wassers zu 0,9242.

100 Theile $C_6H_{10}ZnO_6 + 4H_2O$ lösen sich demnach bei 16,5° in 89 Theilen Wasser.

Bei einer zweiten Löslichkeitsbestimmung wurden 1,4921 Grm. bei 15,5° gesättigter Lösung verdampft, schnell ausgetrocknet und, das Salz verbrannt. Es hinterblieb eine Zinkoxydmenge von 0,1749 Grm., welcher 0,6802 des krystallwasserhaltigen Salzes entsprechen. Diese Menge war daher in 0,8119 Grm. H_2O gelöst.

100 Theile des Salzes verlangten also zur Lösung 119 Theile Wasser von 15,5° C.

Wie das Natriumsalz, so schmilzt auch das getrocknete Zinksalz bei höherer Temperatur und zwar bei 160°. Bei noch stärkerem Erhitzen geht unter Aufschäumen Wasser und etwas freie Säure fort, während die flüssige Masse wieder erstarrt, und zwar farblos und amorph. Der Wasserverlust ist um Weniges größer als der für zwei Molecule berechnete Werth.

*) Diese Annalen 157, 312.

0,5261 Grm. des bei 110° getrockneten hydracrylsauren Zinks verloren bei allmählig von 160 bis 200° steigendem Erhitzen 0,0844 oder 16,04 pC. Wasser mit etwas freier Säure. Nach der Gleichung $C_6H_{10}ZnO_6 = C_6H_8ZnO_4 + 2H_2O$ sollte die austretende Wassermenge 14,81 pC. betragen.

Der Rückstand besaß in Folge dessen nur annähernd die Formel des acrylsauren Zinks.

I. 0,1881 Grm. lieferten 0,0462 H_2O , 0,2241 CO_2 und 0,0729 ZnO .

II. 0,1982 Grm. einer anderen Portion gaben 0,0499 H_2O , 0,2343 CO_2 und 0,0772 ZnO .

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	72	34,78	33,38	33,07
H_8	6	2,90	2,80	2,87
Zn	65	31,40	31,95	32,07
O_4	64	30,92	—	—

Auch hier zeigte die Erwärmung des Rückstands beim Befeuchten mit Wasser das Vorhandensein eines von dem gewöhnlichen Zinkacrylat verschiedenen Salzes. Bei Zusatz einer größeren Wassermenge löste sich etwa die Hälfte auf, während ein schmieriger, vollkommen unlöslicher Rückstand, ebenfalls ein organisch saures Zinksalz, hinterblieb. Durch diese Beobachtung ersah ich zuerst, daß die beim starken Erhitzen der hydracrylsauren Salze bleibenden Rückstände Gemenge mehrerer isomerer Körper sein müssen.

Hydracrylsaures Calcium, $C_6H_{10}CaO_6 + 2H_2O$. — Dieses Salz wurde von N. Socoloff dargestellt und als *glycerin-aldehydsaures Calcium* beschrieben. Ich habe es ebensowohl aus der durch Zersetzung des reinen Natriumsalzes mit Schwefelsäure als bei Anwendung der aus dem reinen Zinksalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Hydracrylsäure erhalten und kann in Bezug auf Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse die Beobachtungen Socoloff's vollkommen bestätigen. Nur in Bezug auf die Interpretation derselben bin ich anderer Ansicht. Die Ursache, warum beim Ver-

dampfen der Lösung des Calciumsalzes zum dünnen Syrup dasselbe nicht krystallisirt, sondern erst, wenn man diesen wieder mit Wasser vermischt und im Exsiccator eindunsten läßt, ist genau dieselbe, wie beim Zinksalze, nämlich theilweise Zersetzung der Krystallwasserverbindung durch zu weitgehendes Eindampfen. Fügt man dem Syrup etwas mehr als die zur Ergänzung des Verlusts nöthige Menge Wasser zu, so scheidet sich ziemlich bald, sehr schnell beim Einlegen eines Krystalls des unveränderten Salzes, fast alles in gut ausgebildeten Formen wieder ab.

Um der völligen Identität mit Socoloff's Salze sicher zu sein, habe ich die folgenden Gewichtsbestimmungen ausgeführt :

- I. 0,4370 Grm. des krystallisirten, aus Säure von Zinksalz dargestellten Calciumsalzes verloren bei allmählichem Erhitzen auf 110° 0,0617 Wasser.
- II. 0,2247 Grm. zeigten einen Gewichtsverlust von 0,0315. Der Rest von 0,1932 Grm. trockenem Salze wurde verbrannt und die Asche durch Abrauchen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium verwandelt. Von letzterem wurden 0,1206 Grm., entsprechend 18,86 pC. Calcium erhalten. Nach der Formel $C_6H_{10}CaO_6$ berechnen sich 18,35 pC. Metall.
- III. 0,6020 Grm. Calciumsalz aus Säure vom Natriumsalz gaben einen Wasserverlust von 0,0844.

Die Formel des krystallisirten Salzes ist daher $C_6H_{10}CaO_6 + 2H_2O$.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
$C_6H_{10}CaO_6$	218	85,83	85,88	85,98	85,98
$2H_2O$	36	14,17	14,12	14,02	14,02
	254	100,00.			

Bei höherer Temperatur verliert auch das getrocknete Calciumsalz nach vorherigem Erweichen von Neuem Wasser und zwar genau zwei Molecule unter Hinterlassung eines amorphen Rückstands, welcher die Zusammensetzung des *acrylsauren* Calciums besitzt, sich mit Wasser unter Erwärmung

verbindet und dabei ein in Wasser lösliches und ein vollkommen unlösliches Product liefert.

- I. 0,3755 Grm. des bei 110° entwässerten Salzes verloren bei längerem Erhitzen bis auf 200° 0,0619.
 II. 0,1932 Grm. gaben bei 220° 0,0313 Wasser ab. Der Rest von 0,1619 Grm. lieferte 0,1206 CaSO_4 , einem Calciumgehalte von 21,91 pC. entsprechend, während die Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{CaO}_4$ 21,98 pC. Ca verlangt.
 III. 0,5176 Grm. des getrockneten hydracrylsauren Salzes verloren bei 220° 0,0844 Wasser.

Berechnet für 2 H_2O auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$	Gefunden		
	I.	II.	III.
16,51	16,49	16,20	16,31.

Hydracrylsaures Zinkcalcium, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ZnCaO}_{12}$. — Nachdem Heintz *) die Bildung dieses relativ schwer löslichen Doppelsalzes dargethan hatte, habe auch ich es nach seinen Angaben durch Vermischung der concentrirten Lösungen des Zinksalzes und Calciumsalzes leicht darstellen können. Die bei langsamem Ausscheiden direct sehr gut ausgebildeten Krystalle verloren bei 140° nicht an Gewicht.

0,3210 Grm. hinterließen nach dem Verbrennen und Glühen der weißen Asche im Gebläse 0,0956 eines Gemenges von Zinkoxyd und gebranntem Kalk = 29,78 pC. des ursprünglichen Salzes. Aus der Formel berechnet sich 29,72 pC. $\text{CaO} + \text{ZnO}$. Bei 200° verliert das Zinkcalciumdoppelsalz wie die übrigen Salze von Neuem Wasser.

Hydracrylsaures Silber, $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_3$. — Das Salz war aus freier Säure und frisch gefälltem Silberoxyd dargestellt, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol ausgefällt und aus warmem Wasser umkrystallisirt worden. Es bildete zarte Prismen und Nadeln, welche sich auch in kaltem Wasser leicht lösten und nach kurzem Verweilen im Vacuum völlig wasserfrei waren.

- I. 0,2682 Grm. hinterließen beim Verbrennen 0,1449 metallisches Silber.
 II. 0,2270 Grm. gaben 0,0474 H_2O , 0,1490 CO_2 und 0,1245 Ag.

*) Diese Annalen 157, 291.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₃	36	18,27	—	17,90
H ₅	5	2,54	—	2,82
Ag	108	54,82	55,05	54,85
O ₃	48	24,37	—	—

Es ist dies augenscheinlich dasselbe Salz, welches Moldenhauer *) aus Beilstein's Hydracrylsäure durch längeres Kochen mit Silberoxyd oder durch Behandeln mit Natriumamalgam erhalten zu haben meinte.

Die *Hydracrylsäure*. — Die aus dem Natriumsalze durch Schwefelsäure abgeschiedene, durch Ausschütteln mit Aether in diesen übergeführte und beim Verdunsten desselben gewonnene Hydracrylsäure ist ein stark saurer Syrup, der Milchsäure durchaus ähnlich. Genau eben so wird sie durch Zersetzung des Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten des Filtrats auf dem Wasserbade erhalten. Sie unterscheidet sich von den übrigen Milchsäuren indessen wesentlich dadurch, daß sie auch bei vorsichtigstem Erhitzen keine Spur Lactid liefert, sondern bei höherer Temperatur fast ohne Rückstand in Wasser und mit überdestillirende Acrylsäure zerfällt. Noch leichter findet diese Zersetzung statt, wenn man sie mit einem Gemische von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser zum Sieden erhitzt.

Acrylsäure aus Hydracrylsäure. — Ich habe, um die Zersetzung der Hydracrylsäure nach der Gleichung



vollkommen festzustellen, aus 20 Grm. Zinksalz abgeschiedene Hydracrylsäure aus einer kleinen Retorte der trockenen Destillation unterworfen. Es hinterblieb nur ein sehr geringer, zuletzt verkohlender Rückstand. Das stark saure Destillat wurde zum Theil mit Sodalösung, zum Theil kochend mit kohlensaurem Blei gesättigt und jede der Flüssigkeiten für sich verdunstet.

Das zurückbleibende Natriumsalz wurde zuerst mit etwas 95 procentigem Alkohol ausgekocht, um das Salz der im

*) Diese Annalen 181, 328.

Anfange der Destillation mit übergegangenen Hydracrylsäure zu lösen. Siedender Alkohol von 80 pC. Gehalt nahm fast den ganzen Rückstand auf und hinterliefs das Salz nach dem Verdunsten in Form einer schwach seideglänzenden, undeutlich krystallinischen Masse, welche an gewöhnlicher Luft beständig war, unter einer Glasglocke neben Wasser indessen allmählig feucht wurde. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirte es in deutlicheren Prismen, welche an trockener Luft verwitterten.

0,2561 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes wurden verbrannt und über der kohlehaltigen Asche reine Schwefelsäure vollständig abgeraucht. Es hinterblieben 0,1928 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 0,062456 Natrium oder 24,39 pC. Die Formel des *acrylsauren Natriums* verlangt 24,47 pC.

Die Lösung des Bleisalzes wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte eine Masse von seideglänzenden Nadelchen heraus, welche abgepresst und noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Die Mutterlauge schied bei sehr langsamem Verdunsten in einem nur mit Filtrirpapier bedeckten Kochfläschchen bis zu 40 MM. lange seideglänzende Prismen in der für Bleiacrylat charakteristischen Weise aus.

0,4210 Grm. des im Vacuum getrockneten zuerst auskrystallisirten Salzes wurden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und der Ueberschuß vorsichtig abgeraucht. Nach dem Glühen hinterblieb 0,3670 Grm. schwefelsaures Blei, entsprechend 0,250723 oder 59,55 pC. Pb, während die Formel des *acrylsauren Blei's* 59,31 pC. Metall erfordert.

Dafs die durch trockene Destillation von Hydracrylsäure entstandene Säure mit der aus Acrolein erhaltenen Acrylsäure identisch ist, geht noch unbedingter als durch die Uebereinstimmung der Salze daraus hervor, dafs erstere beim Erhitzen mit starker destillirter Jodwasserstoffsäure in Beta-Jodpropionsäure zurückverwandelt wird, wie ich es in der vorigen Abhandlung für gewöhnliche Acrylsäure beschrieben habe.

Ich erhitzte das trockene acrylsaure Natrium aus Hydracrylsäure mit so viel destillirter Jodwasserstoffsäure, daß ihr Jodwasserstoffgehalt etwa drei Molecule auf ein Molecule Acrylat betrug, in zugeschmolzener Glasröhre einige Stunden lang auf 120 bis 130°. In der Flüssigkeit hatten sich nach dem Erkalten einige blätterige Krystalle abgeschieden. Sie wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterließen beim Verdunsten eine braun gefärbte krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und zweimaligem Umkrystallisiren aus heißem Wasser vollkommen reine, bei 83 bis 84° schmelzende Beta-Jodpropionsäure lieferte.

Oxydation der Hydracrylsäure. — Um über die Formel der Hydracrylsäure möglichst Aufschluß zu gewinnen, habe ich sie einer Reihe von Oxydationsversuchen unterworfen und als Mittel dazu Chromsäure, Salpetersäure, Silberoxyd und schmelzendes Kaliumhydrat angewendet.

Ist die Hydracrylsäure, wie Socoloff meint, eine Glycerinaldehydsäure, so müßte sie durch Silberoxyd in Glycerinsäure übergeführt werden können. Wäre sie Aethylenmilchsäure, als welche sie Heintz noch in seinen letzten Abhandlungen anspricht, so sollte bei Einwirkung von Chromsäure, Salpetersäure und schmelzendem Kali Malonsäure entstehen. In jedem Falle müßte sich aus den Oxydationsproducten ein Schluß auf die relative Stellung des für das Jodatom der Beta-Jodpropionsäure eingeführten Hydroxyls zur Säureseite ergeben. Ist das Jodatom an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden, wie Erlenmeyer vermuthet, so sollte, wie aus der Gährungsmilchsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure gebildet werden u. s. f.

a) *Die Hydracrylsäure geht bei Oxydation mit Chromsäure und Salpetersäure nicht in Malonsäure über.* — Etwa 5 Grm. der syrupförmigen Hydracrylsäure wurden mit etwas

Wasser und Kaliumbichromat vermischt. Die Oxydation tritt leicht ein, da die Masse sich unter bemerkbarer Erwärmung, starker Kohlensäureentwicklung und intensivem Geruche nach Ameisensäure schnell grünlich färbte. Nachdem das Ganze einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde mit etwas Wasser verdünnt und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt. Die vom Chromoxyd abfiltrirte noch grünlich violette Flüssigkeit wurde hierauf erwärmt. Es schied sich von Neuem etwas Chromoxyd aus. Das fast farblose neutrale Filtrat wurde darauf mit Chlorcalciumlösung ausgefällt, der Niederschlag gesammelt und zwischen Filtrirpapier zweimal, das zweite Mal nach Wiederdurchfeuchten mit Wasser, abgepresst, und schliesslich mit etwas Alkohol gewaschen. Er wurde nun sofort mehrmals mit relativ grossen Mengen Wasser ausgekocht. Die wässerigen sehr voluminösen Filtrate wurden auf dem Wasserbade verdampft und hinterliessen nur eine Spur Trockenrückstand. Malonsäure konnte also nicht entstanden sein. Das in siedendem Wasser unlösliche Calciumsalz war Oxalat. Es löste sich in Salzsäure leicht auf, nicht in Essigsäure. Durch Ammoniak wurde die salzsaure Lösung wieder gefällt; mit Ammon bis zur beginnenden Trübung versetzt und filtrirt, schied sie mit essigsaurem Natrium das oxalsaure Salz bald wieder ab. Dasselbe ging bei schwachem Glühen ohne merkliche Färbung in kohlensauren Kalk über.

Genau dasselbe Resultat wurde beim Erwärmen von hydracrylsaurem Calcium mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht erhalten. Das Gemisch entwickelt reichlich rothe Dämpfe. Nach der Beendigung der Oxydation wurde noch etwas reines kohlensaures Calcium (mehr als 1 Mol. CaCO_3 auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_8$) in der Flüssigkeit gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der starke weisse Niederschlag bestand ebenfalls nur aus oxalsaurem Calcium. Das Filtrat

wurde eingedampft, bis es neutral reagirte. Durch essigsaures Blei wurde kein Niederschlag hervorgebracht.

b) *Oxydation durch Kochen des hydracrylsauren Silbers mit Silberoxyd.* — Das hydracrylsäure Silber schwärzt sich beim Kochen seiner Lösung leicht unter Abscheidung eines Theils seines Silbergehalts. Kocht man mit überschüssigem Silberoxyd, so ist die Reduction des Metalls noch bedeutend massenhafter. Diese Leichtigkeit der Oxydation der Hydracrylsäure könnte mit Socoloff für die Aldehydnatur derselben geltend gemacht werden, wenn sich dabei die Bildung von Glycerinsäure, $C_3H_5AgO_3 + AgOH = C_3H_6O_4 + Ag_2$, nachweisen liesse. Da sich bei einem Vorversuche gezeigt hatte, dass auch die Glycerinsäure selbst beim Kochen mit Silberoxyd Metall abscheidet, so musste die Einwirkung auf die Hydracrylsäure mit grosser Vorsicht vorgenommen werden. Namentlich war ein Ueberschuss des Oxydationsmittels durchaus zu vermeiden.

Es wurde zunächst durch Sättigen von Hydracrylsäure mit frisch gefälltem ausgewaschenem Silberoxyd hydracrylsaures Silber dargestellt, durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden, auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, scharf abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Der wässerigen Lösung dieses Salzes wurde sodann so viel Silberoxyd (aus gewogenem salpetersaurem Silber frisch gefällt) zugesetzt, dass seine Menge nur den dritten Theil von der obiger Gleichung entsprechenden betrug, und das Ganze einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Das von dem ausgeschiedenen Silber heiss getrennte Filtrat wurde, da es beim Erkalten nichts ausschied, eingedampft, bis sich nach dem Erkalten die ersten Krystallisationen zeigten. Dieselben bestanden aus büschelförmig gruppirten Nadeln, deren Menge sich bei weiterem Verdunsten über Schwefelsäure noch ver-

mehrte. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und einer Silberbestimmung unterworfen.

0,1670 Grm. gaben 0,1145 Chlorsilber, welche 51,60 pC. Silber entsprechen. Diese Zahl kommt der für *carbacetoxylsaures Silber* *) berechneten (51,18 pC.) am nächsten, während das glycerinsaure Salz 50,7 pC. Ag verlangt.

Der sehr geringe Rest des Silbersalzes wurde darauf durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat mit kohlensaurem Blei siedend gesättigt. Von etwas Schwefelblei getrennt gab die Lösung beim Eindampfen *sehr leicht* lösliche Krusten.

Diese Erscheinungen stimmen vollständig zu den *Wichelhaus'schen* Angaben über Carbacetoxylsäure, gar nicht dagegen zum Verhalten der Glycerinsäure. Ich habe darauf hin früher mitgetheilt, daß als erstes Oxydationsproduct der Hydracrylsäure durch Silberoxyd Carbacetoxylsäure entsteht. Bei späteren Wiederholungen dieser Oxydation ist es mir nicht gelungen, carbacetoxylsaures Silber wieder zu erhalten, gleichgültig in welchen Verhältnissen operirt wurde. Ich sehe mich dadurch gegenwärtig genöthigt, die Thatsache dieser Umsetzung noch offen zu lassen, indessen doch für höchst wahrscheinlich zu erklären.

Die von dem Silbersalz abfiltrirte Mutterlauge reagierte stark sauer. Sie wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert, filtrirt, zur Verjagung des Gases erhitzt und kochend mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Beim Erkalten schied sich nichts aus. Es wurde daher bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, die beim Erkalten abgeschiedene feste, undeutlich krystallinische Masse herausgenommen, abgepresst und wiederholt aus wenig Wasser umkrystallisirt. Es gelang auf diese Weise indessen durchaus *nicht*, das charakteristische schwer lösliche Bleisalz der Glycerinsäure zu isoliren.

*) *Wichelhaus*, diese *Annalen* 144, 7.

Bei der Analyse führte das Bleisalz zu keiner Formel. Ich zersetzte daher die ganze Flüssigkeit wieder mit Schwefelwasserstoff, filtrirte vom Schwefelsilber ab und theilte das vom Gasüberschusse befreite Filtrat in mehrere Portionen.

Die erste wurde mit Sodalösung neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Alkohol von 95 pC. ausgekocht. Es löste sich fast Alles und beim Erkalten schied sich hydracrylsaures Natrium in bei 142 bis 143° schmelzenden krystallinischen Krusten aus.

Eine zweite Portion, mit kohlensaurem Zink gesättigt, ergab bei vorsichtigem Verdunsten die schönen Krystalle des Zinksalzes der Hydracrylsäure.

Der Rest der Flüssigkeit wurde wieder mit überschüssigem Silberoxyd digerirt und das Filtrat durch Alkohol gefällt. Es schlug sich hydracrylsaures Silber mit allen früher beobachteten Eigenschaften nieder.

0,2637 Grm. lieferten beim Verbrennen 0,0612 Wasserstoff, 0,1670 CO₂ und 0,1473 Silber, oder 17,27 pC. C, 2,35 pC. H und 55,86 pC. Ag, gegenüber den für hydracrylsaures Silber berechneten Werthen 18,27 pC. C, 2,54 pC. H und 54,82 pC. Ag.

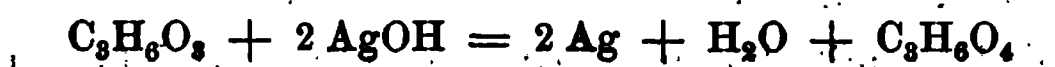
Der zu geringe Ausfall der Kohlenstoffbestimmung zusammengehalten mit der um fast genau das Gleiche zu hohen Metallmenge klärte sich auf, als das in dem Porcellanschiffchen zurückgebliebene Silber in Salpetersäure gelöst wurde. Dasselbe enthielt nämlich etwas Kohlenstoff, welcher in geringen schwarzen Flocken zurückblieb.

Schließlich wurde noch das bei der Oxydation ausgeschiedene reducirte metallische Silber auf ein Oxydationsproduct der Hydracrylsäure untersucht. Der ausgewaschene schwarze Schlamm wurde zu diesem Zwecke in viel Wasser suspendirt und ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas mehrere Tage lang hindurchgeleitet. Von dem Gemenge von metallischem Silber und Schwefelsilber abfiltrirt, wurde die stark saure Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet.

Sie hinterliefs eine krystallinische Säure, welche in das neutrale Ammonsalz verwandelt und als solches in concentrirter Lösung mit Chlorcalcium ausgefällt wurde. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und sodann mit viel siedendem Wasser ausgekocht. Es ging nichts in Lösung. Der Rückstand besafs alle Eigenschaften des oxalsauren *Calciums*.

Die Oxydation wurde hierauf mit wesentlich größeren Quantitäten des Silberoxyds wiederholt. Es war nämlich denkbar, dafs die grofse Menge unersetzter Hydracrylsäure in Form ihres leicht löslichen Bleisalzes die relativ kleine Menge vorhandenen glycerinsauren Blei's am Krystallisiren gehindert haben konnte. Daher war es geboten zu untersuchen, ob nicht nach Zersetzung aller Hydracrylsäure sich Glycerinsäure nachweisen liefse.

Anstatt von reinem hydracrylsaurem Silber auszugehen, wandte ich Beta-Jodpropionsäure an, entjodete dieselbe zunächst durch die dazu erforderliche Menge Silberoxyd und kochte darauf das Filtrat mit einer etwas größeren als der Gleichung



entsprechenden Quantität des Oxydationsmittels einen Tag lang am Rückflufskühler. Das Product wurde wie früher untersucht. Bei dem gröfstentheils aus metallischem Silber bestehenden unlöslichen Niederschlage fand sich viel *Oxalsäure*, und keine Spur *Malonsäure*. Aus der sauer reagirenden Flüssigkeit wurde nach dem Einengen durch Alkohol flockiges Silbersalz gefällt und nach dem Abpressen aus Wasser umkrystallisirt. Es waren entschieden zwei Silbersalze von verschiedener Löslichkeit vorhanden. Das schwerer lösliche krystallisirte in Blättchen, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter nur sehr schwacher Silberabscheidung gereinigt wurden. Das Salz wurde zuerst im

Vacuum und später bei 100° getrocknet und durch Verbrennung der Silbergehalt bestimmt, wobei 0,1169 Grm. Substanz 0,0714 Grm. oder 60,22 pC. Metall hinterliessen. Dieses Ergebniss stimmt zu den für essigsaures Silber, wofür ich das Salz zuerst trotz seines etwas abweichenden Aussehens hielt, berechneten Zahl (64,67 pC.) nicht, noch weniger für hydracrylsaures Salz, kommt aber dem Metallgehalte des glycolsauren Silbers (59,02 pC.) ziemlich nahe.

Das leichter lösliche Silbersalz war das der Hydracrylsäure, von welcher auch in dem alkoholischen Filtrate noch eine gewisse Quantität unverändert vorhanden war. Glycerinsäure war in Form ihres Bleisalzes nicht zu finden.

Bei einer dritten Oxydation wurde auf ein Molecul Hydracrylsäure das Silberoxyd aus 5 AgNO₃ angewendet, sonst genau wie früher verfahren.

Aus dem Silberschlamm konnten grosse Mengen von Oxalsäure abgeschieden werden, deren neutrales, gut krystallisirendes Ammonsalz in Calciumsalz verwandelt wurde. Zum Ueberflufs wurde dasselbe zur vollkommenen Feststellung seiner Natur einer Calciumbestimmung unterworfen.

0,2463 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlages lieferten bei schwachem Erhitzen 0,1678 oder 68,13 pC. CaCO₃, welches im Gasgebläse in 0,0940 oder 38,16 pC. Aetzkalk überging.

Calciumoxalat CaC₂O₄ + H₂O verlangt 68,49 pC. CaCO₃ und 38,86 pC. CaO.

Die abfiltrirte ursprüngliche Silbersalzlösung wurde hierauf eingeeengt und mit Alkohol gefällt, der geringe Niederschlag aus heissem Wasser krystallisirt, abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Leider ging dadurch die Möglichkeit der Krystallwasserbestimmung verloren, da ich das Salz einige Tage lang liegen lassen mußte. Es hatte sein Aussehen durch Verwitterung wesentlich verändert. Es noch einmal umzu-krystallisiren war nicht möglich, da die ganze Menge nur

wenig mehr als 0,3 Grm. betrug. Im Luftbade bei 100° verlor es noch etwas an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,1511 Grm. Substanz hinterließen beim Verbrennen 0,0895 Grm. Silber.

II. 0,1450 Grm. gaben 0,0225 H₂O, 0,0706 CO₂ und 0,0857 Ag.

Diese Resultate beweisen, daß das Salz *glycolsäures Silber* war :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂	24	13,11	—	13,28
H ₂	8	1,64	—	1,72
Ag	108	59,02	59,23	59,03
O ₂	48	26,23	—	—
	188	100,00.		

In den Mutterlaugen, wässerigen und alkoholischen, war nur noch wenig unveränderte Hydracrylsäure und *keine* Glycerinsäure vorhanden.

Bei allen diesen Oxydationen findet vom ersten Momente der Einwirkung an, welchen man durch Bildung eines schwachen Silberspiegels leicht erkennt, schwache, bald aber sehr bedeutend werdende Entwicklung von *Kohlensäure* statt, welche in Barytwasser, Kalkwasser und Bleiessig starke, in Salzsäure resp. Essigsäure unter Aufbrausen lösliche Niederschläge hervorbringt.

Die Oxydationsproducte der Hydracrylsäure sind also *Kohlensäure*, vorübergehend wahrscheinlich *Carbacetoxyssäure*, *Glycolsäure* und *Oxalsäure*. Glycerinsäure und Essigsäure lassen sich *nicht* nachweisen.

c) *Oxydation durch schmelzendes Alkali.* — 10 Grm. des hydracrylsauren Natriums wurden in geschmolzenes, etwas Wasser enthaltendes, fast kohlensäurefreies caustisches Kali eingetragen und bis zum Aufhören des anfänglich starken Schäumens erhitzt. Das entweichende Gas liefs sich entzün-

den und brannte mit bläulicher Flamme und schwacher Verpuffung ab. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten gelöst, der größte Theil mit Schwefelsäure angesäuert, wobei massenhafte Kohlensäureentwicklung stattfand, die Flüssigkeit bis auf die Hälfte abdestillirt und unter jedesmaligem Wasserzusatz die Destillation so oft wiederholt, bis nur noch sehr schwach saures Wasser überging.

Die destillirten Säuren waren hauptsächlich Ameisensäure und Essigsäure, augenscheinlich etwas Glycolsäure enthaltend.

Zu ihrer Nachweisung wurden die sämmtlichen sehr voluminösen Destillate mit Soda neutralisirt und zunächst stark eingeeengt. Darauf wurde eine dem angewandten Natriumcarbonat äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt und wieder bis nahe zur Trockne abdestillirt.

Eine Portion des Destillates wurde mit reinem Quecksilberoxyd geschüttelt und schnell filtrirt. Die Hälfte der klaren Quecksilberoxydsalzlösung schied beim Erhitzen bis gegen 100° unter Kohlensäureentwicklung Krystallflitterchen ab und erstarrte darauf beim Erkalten vollkommen zu einem Krystallbrei des charakteristischen Mercuroformiates. Die andere Hälfte hatte dieselbe Umwandlung erlitten, als sie während einer Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen geblieben war. Nach einigen Tagen wurde das Anfangs schneeweise krystallinische Salz grau und schied beim Kochen Quecksilber aus. Die Gegenwart der *Ameisensäure* ist auf diesem Wege bewiesen.

Die Hauptmenge des Destillates wurde darauf mit frisch gefälltem Silberoxyd in starkem Ueberschusse gekocht. Unter Kohlensäureentwicklung wurde massenhaft Silber gebildet. Als nach längerem Sieden die Gasentwicklung beendet, die Ameisensäure also zerstört war, wurde heiß filtrirt. Beim Erkalten setzten sich reichliche Krystallisationen der platten

Nadeln des *essigsauren* Silbers ab. Dieselben wurden abgeprefst, getrocknet und verbrannt.

0,2862 Grm. hinterließen 0,1837 metallisches Silber = 64,19 pC.
Für Silberacetat berechnen sich 64,67 pC. Metall.

Um auf Glycolsäure zu prüfen, wurde der schwefelsaures Salz enthaltende Destillationsrückstand mit Baryt von Schwefelsäure befreit, der Ueberschufs des Reagenses durch Kohlensäure ausgefällt, gekocht und filtrirt. Im Filtrate wurde das kohlensaure Alkali durch Salpetersäure fast vollständig zersetzt und die auf geringes Volum abgedampfte Lösung mit salpetersaurem Silber vermischt. Der geringe abgeschiedene Niederschlag, welcher Krystallblättchen enthielt, wurde darauf mit wenig kochendem Wasser ausgezogen und beim Erkalten des Filtrates eine Krystallisation erhalten, welche zum Umkrystallisiren nicht genügend beträchtlich war. Das Salz wurde daher abgeprefst und eine Silberbestimmung mit der ganzen Masse vorgenommen.

0,1169 Grm. hinterließen 0,0714 metallisches Silber oder 60,22 pC.

Diese Zahl weicht von der für das Acetat berechneten (64,67) sehr beträchtlich ab, nähert sich dagegen dem Silbergehalte des Glycolates (59,02 pC.) mit Rücksicht auf die geringe disponible Menge des Objectes der Analyse und die Unmöglichkeit einer vollkommenen Reinigung so weit, daß das Vorhandensein geringer Mengen von Glycolsäure unter den Producten der Alkalischmelze wenigstens im höchsten Grade wahrscheinlich ist.

Eine kleine Portion der Kalischmelzelösung wurde zur Prüfung auf Oxalsäure mit Essigsäure zersetzt. Auf Zusatz von Chlorcalcium entstand in der essigsauren Lösung ein deutlicher Niederschlag, welcher sich in verdünnter Salzsäure löste, durch Ammoniak wieder abgeschieden und von Essigsäure nicht wieder gelöst wurde.

Die Producte der Oxydation der Hydracrylsäure durch

schmelzendes Alkali sind daher vorwiegend Essigsäure und Ameisensäure mit etwas Oxalsäure und wahrscheinlich auch Glycolsäure.

Die Verwerthung der Resultate vorstehend beschriebener Oxydationsversuche verschiebe ich bis zur Discussion der Constitution der Hydracrylsäure.

Directe Rückverwandlung der Hydracrylsäure in Glycerinjodpropionsäure. Die Umwandlung der Hydracrylsäure in die Beilstein'sche Beta-Jodpropionsäure gelingt sehr leicht, wenn man sie selbst oder irgend eines ihrer Salze mit einem Ueberschusse destillirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt :



Hat man nicht zu viel Flüssigkeit angewendet, so findet sich feste Jodpropionsäure schon im erkalteten Röhreninhalte vor. Man gewinnt die ganze vorhandene Quantität leicht durch Ausschütteln mit Aether, Wiederverdunsten desselben und Abpressen des rückständigen Breies zwischen Filtrirpapier. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser, dem man etwas schweflige Säure zufügt, erhält man sie vollkommen weifs und rein. Mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen, zwischen Filtrirpapier getrocknet und an der Luft umgeschmolzen, zeigt sie den normalen Schmelzpunkt 83°. Form und Glanz der Krystalle, Geruch, Verhalten gegen Wasser und Silberoxyd u. s. w. sind so charakteristisch, dafs zur Identificirung analytische Bestimmungen durchaus entbehrlich sind.

Die Reaction ist so scharf und so leicht ausführbar, dafs 0,2 Grm. eines hydracrylsauren Salzes vollkommen genügen, um die Bildung der Beta-Jodpropionsäure mit absoluter Sicherheit nachzuweisen. Ich habe übrigens beim ersten Versuche aus 10 Grm. des hydracrylsauren Natriums nahezu 15 Grm.

reiner Beta-Jodpropionsäure wiedergewonnen, gegen 17,9 Grm. berechneter Menge.

Lieben's Jodoformreaction *) auf *Hydracrylsäure* giebt absolut *kein* Resultat. Ich habe dieselbe wiederholt mit den verschiedensten Salzen vergeblich versucht, und zwar mit Mengen, welche viel gröfser waren, als diejenigen, mit denen daneben die Jodoformbildung beim Erwärmen von Gährungsmilchsäure mit Kalilauge und Jod auf das Schärfste gelingt. Wendet man das aus Alkohol krystallisirte Natriumsalz an so versteht es sich von selbst, dafs es vorher durch längeres Verweilen im Vacuum oder durch öfteres Schmelzen an der Luft von allem anhaftendem Lösungsmittel befreit sein mufs.

B. *Die übrigen bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Beta-Jodpropionsäure entstehenden Säuren.*

Weiter oben habe ich erwähnt, dafs bei der Extraction des Natriumsalzgemisches der beim Kochen von Jodpropionsäure mit Silberoxyd entstehenden Säuren mit siedendem 95 procentigem Alkohol ein Rückstand bleibt, welcher selbst noch ein Gemenge mehrerer Salze ist.

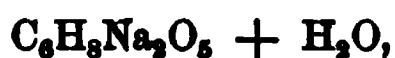
Das eine von ihnen läfst sich vermöge seiner vollkommenen Unlöslichkeit in selbst verdünntem Alkohol leicht rein darstellen. Wird nämlich der durch Erhitzen im Wasserbade von Alkohol befreite Rückstand in Wasser gelöst und mit etwas mehr als dem gleichen Volum pharmaceutisch absoluten Alkohols gemischt, so entsteht ein syrupförmiger Niederschlag, welcher von der alkoholischen Mutterlauge durch Abgiefsen der letzteren getrennt, in absolutem Alkohol durch Wasserentziehung allmählig zäh und endlich ganz hart und bröcklich wird.

Es ist diefs das *Natriumsalz* der früher schon von mir

*) Diese Annalen Suppl. 7, 218.

als *Paradipimalsäure* bezeichneten Säure. Es ist außerordentlich hygroskopisch und zerfließt an der Luft in kurzer Zeit. Die Lösung wird schon durch wenig Alkohol getrübt, durch die Salze des Magniums, Calciums, Baryums und aller schweren Metalle selbst in verdünnter Lösung gefällt.

In absolutem Alkohol getrocknet zeigt es bei der Analyse die Zusammensetzung des hydracrylsauren Natriums. Seine Formel ist indessen zu verdoppeln, da bei 100° ein Molecul Krystallwasser fortgeht, also



bei 100° getrocknet $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_5$.

Bei 200° verliert es noch ein Molecul Wasser und geht in ein Salz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_4$ über, welches ich früher als Natriumparacrylat bezeichnet habe, da dasselbe unter starker Erwärmung Wasser bindet und wieder zu $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ wird.

Ich werde meine Beobachtungen über die Paradipimalsäure und ihre Derivate in einem folgenden Aufsätze ausführlich und mit den analytischen Belegen versehen mittheilen.

Neben dem Salze der Paradipimalsäure sind in dem in 95 procentigem Alkohol schwer löslichen Rückstande noch zwei Natriumsalze vorhanden, welche bei sehr geringer Verschiedenheit ihrer Löslichkeit in verschiedenen Mitteln nur schwierig von einander getrennt werden können. Nachdem das paradipimalsaure Salz aus der wässerigen Lösung durch Alkohol niedergeschlagen ist, befinden sich beide in der circa 60procentigen Weingeistlösung. Dieselbe wird auf dem Wasserbade verdampft und wieder mit grossen Mengen stärkeren, etwa 90 procentigen Weingeistes ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich an den Wandungen des Glasgefäßes eine sehr fest haftende krystallinische Kruste von Seideglanz ab (Salz a), während ein anderes, in heissem Alkohol nicht viel leichter als in kaltem lösliches Salz (Salz b) wesentlich gelöst bleibt.

Da sich mit dem Salze a immer doch etwas wenig Salz b abscheidet, muß man ersteres öfter aus siedendem 90 procentigem Alkohol umkrystallisiren, um es rein zu erhalten.

Dampft man sämtliche alkoholische Mutterlaugen ein, so resultirt ein seideglänzender krystallinischer Rückstand, welcher an 95 procentigen kalten Alkohol noch etwas hydracrylsaures Natrium abgibt, das bei 143° schmilzt und von dem

0,2172 Grm. (bei 100° getrocknet) 0,1376 Na_2SO_4 oder 0,044561 Na = 20,52 pC. (berechnet 20,54 pC. Na) gaben.

Das in heißem wenig mehr als in kaltem 90 procentigem Alkohol lösliche Salz b zeigt nach wiederholtem Lösen und Verdampfen in demselben den constanten Natriumgehalt von 24,2 bis 24,3 pC. Seine Lösung giebt weder mit Chlorbaryum noch mit essigsaurem oder salpetersaurem Blei eine Trübung, mit salpetersaurem Silber dagegen in concentrirter Lösung Abscheidung eines Silbersalzes, welches beim Erhitzen schwach verpufft. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, entwickeln sich stechend saure Dämpfe. Das Salz ist *acrylsaures Natrium*.

I. 0,4013 Grm. bei 110° getrocknetes Salz gaben 0,3006 Na_2SO_4 .

II. 0,3162 Grm. lieferten 0,2371 Na_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₃	28,30	—	—
H ₃	3,19	—	—
Na	24,47	24,27	24,29
O ₂	34,04	—	—

Das bei 110° getrocknete Salz erhitzte sich beim Befeuchten mit Wasser nicht. Als etwa 0,5 Grm. mit Jodwasserstoffsäure auf 130° erhitzt wurden, bildete sich eine zur Constatirung aller Eigenschaften vollkommen genügende Menge von Beta-Jodpropionsäure.

Es lag daher das Natriumsalz der *gewöhnlichen Acrylsäure* vor. Dieselbe ist von v. Schneider und Erlens-

meyer *) bei der Behandlung von Beta - Jodpropionsäure mit Kaliumalkoholat und nachdem ich die eben ausführlicher erwähnte Bildung vorläufig publicirt hatte **) auch von Heintz ***) beim Kochen mit Kalkmilch erhalten worden.

Das aus heissem Alkohol krystallisirende Salz a ist das von mir schon früher (a. a. O.) als *Dihydracrylat* bezeichnete $C_6H_8Na_2O_5$. Ich hielt dasselbe Anfangs für ein bloßes Gemenge von acrylsaurem und hydracrylsaurem Natrium



Da es aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol *nicht* in beide, so verschieden lösliche Componenten zerlegt werden kann und, wie auch das oben erwähnte Auftreten von Hydracrylat *neben* Acrylat in seiner alkoholischen Mutterlauge zeigt, sich *nicht* aus beiden direct bilden läßt, so muß es als eigenthümlicher Körper angesehen werden. Dazu kommt noch, daß es auch an sehr feuchter Luft, an welcher acrylsaures Natrium naß wird und hydracrylsaures Natrium sich verflüssigt, wesentlich trocken bleibt und daß die wässerige Lösung durch essigsaures Blei getrübt, durch salpetersaures Blei flockig gefällt wird; Ueberschuß des Fällungsmittels löst den Niederschlag indessen jedesmal wieder auf. Chlorbaryum und schwefelsaures Magnium bringen nicht die geringste Trübung hervor. Es bildet seideglänzende krystallinische Massen von mikroskopischen Prismen.

Ich theile im Folgenden die Analysen des Salzes mit.

Dasselbe war viermal aus heissem 90 procentigem Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet worden. Bei 110° verlor es nicht an Gewicht.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 341.

**) Daselbst 3, 811.

***) Diese Annalen 157, 302.

I. 0,2585 Grm. gaben 0,1812 Na_2SO_4 .

Zum fünften Male umkrystallisirt :

II. 0,1843 Grm., bis zum völligen Verschwinden der Kohle geglüht, lieferten 0,0959 Na_2CO_3 .

III. 0,2514 Grm. lieferten 0,1753 Na_2SO_4 .

IV. 0,2006 Grm. gaben 0,0645 H_2O , 0,2118 CO_2 und 0,1061 noch kohlehaltige Asche von kohlensaurem Natrium (vgl. die Analysen des hydracrylsäuren Natriums).

Zum sechsten Male umkrystallisirt :

V. 0,1970 Grm. vollkommen verbrannt hinterließen 0,1022 Na_2CO_3 .

VI. 0,1719 Grm. lieferten 0,0546 H_2O , 0,1776 CO_2 und 0,0911 kohlehaltige Asche.

VII. 0,1778 Grm. gaben 0,0576 H_2O , 0,1845 CO_2 und 0,0933 Asche mit weniger Kohle.

Zum siebenten Male umkrystallisirt :

VIII. 0,1802 Grm. lieferten 0,1252 Na_2SO_4 .

IX. 0,1765 Grm. gaben 0,0586 H_2O , 0,1837 CO_2 und 0,0932 dunkle Asche.

X. Eine ganz neue viermal umkrystallisirte Portion lieferte aus 0,2392 Substanz 0,1674 Na_2SO_4 .

Diese Zahlen lassen keine andere Formel als $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_5$ zu :

	Berechnet									
	C_6 34,95									
	H_8 3,88									
	Na_2 22,33									
	O_5 38,84									
	Gefunden									
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C_6	—	—	—	35,44	—	35,17	34,76	—	35,18	—
H_8	—	—	—	3,57	—	3,53	3,60	—	3,69	—
Na_2	22,71	22,58	22,59	—	22,51	—	—	22,51	—	22,67
O_5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Vergleicht man die Analysen der verschieden häufig umkrystallisirten Portionen mit einander, so bemerkt man, daß ihre Resultate bei wiederholter Reinigung immer besser zu den aus der Formel berechneten stimmen.

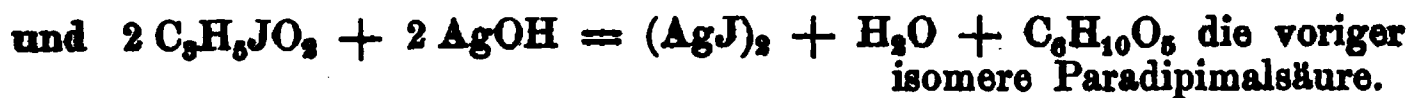
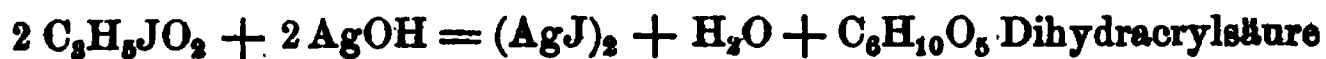
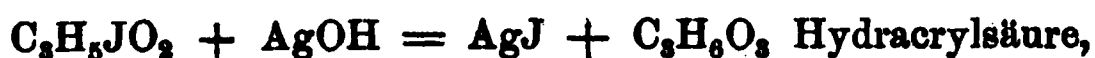
Leider hatte ich das mir zur Disposition stehende Material fast vollkommen aufgebraucht, als Heintz seine Untersuchungen über ein Calciumsalz der Formel $C_8H_8CaO_5$ veröffentlichte, welches er als ein wirkliches Doppelsalz von Hydracrylsäure und Acrylsäure, durch das zweiwerthige Calcium gebunden,



erkannte, da bei seiner Zersetzung durch Oxalsäure beide Säuren leicht von einander getrennt werden konnten. Nach jetzigem Stand unserer Ansichten über die Natur des Natriums könnte ein festes Molecul der gefundenen Formel kaum gedacht werden. Leider habe ich die Säure nicht mehr prüfen können. Eben die Zusammensetzung des Natriumsalzes aber, und zudem die mit Bleisalzen entstehenden Fällungen, machen es sehr unwahrscheinlich, daß dasselbe dem Heintz'schen Calciumsalze entspricht, sehr wahrscheinlich aber, daß es sich wirklich von einer besonderen Säure, welche ich *Dihydracrylsäure* genannt habe, ableitet.

Wird das Natrium Salz mit destillirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bildet sich Beta-Jodpropionsäure zurück.

Durch Zersetzung von Beta-Jodpropionsäure in wässriger Lösung mit Silberoxyd entstehen also vier Säuren :



Theoretische Schlußfolgerungen.

a) Die Hydracrylsäure ist kein Aldehyd der Glycerinsäure, wie N. Socoloff*) meint. Ich stütze meine Ansicht

*) Diese Annalen 150, 185.

nicht auf die Thatsache allein, daß bei der Oxydation mit Silberhydrat Glycerinsäure nicht nachgewiesen werden kann. Gegen die Gültigkeit dieses Argumentes liefse sich die Einwendung erheben, daß die Glycerinsäure selbst durch Silberoxyd leicht unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt wird und deshalb in der Reaction verschwinden kann. Ich glaube nun allerdings, daß dieser Einwand kein durchaus stichhaltiger ist. Durch die Einwirkung von Salpetersäure wird die Glycerinsäure ebenfalls leicht oxydirt, und doch findet sich nach der Oxydation von Glycerin mit einem Salpetersäureüberschusse, selbst wenn derselbe ein sehr großer war, immer noch unveränderte Glycerinsäure vor. Ich bin deshalb überzeugt, ich hätte sie bei dem sorgfältigen Suchen nach ihr finden müssen, wenn sie vorhanden gewesen wäre.

Wäre die Hydracrylsäure wirklich ein Aldehyd, so sollte sie durch nascirenden Wasserstoff in Glycerin zurückverwandelt werden. Ich habe den Versuch mit großen Mengen Natriumamalgam bei lange dauernder Einwirkung zweimal ausgeführt, aber keine Spur Glycerin finden können. Nach dem Eindampfen der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit extrahirte kalter Alkohol stets nur hydracrylsaures Natrium, welches beim Verdunsten bis auf den letzten Tropfen krystallisirte. Dem Rückstande konnte durch siedenden Alkohol noch viel desselben Salzes entzogen werden, so daß es in fast unverminderter Quantität wieder gewonnen wurde. Beim Einbringen von Natriumamalgam in die Säure entwickelt sich vom ersten Momente ab Wasserstoff.

Das Hauptargument, welches Socloff allerdings ausdrücklich als „einen sehr schwachen thatsächlichen Beweis“ für die Aldehydnatur der Hydracrylsäure anführt, ist die Bildung eines Niederschlages bei Vermischung der Lösung des Calciumsalzes mit saurem schwefligsaurem Calcium. Als ich diese Angabe las, erstaunte ich sofort darüber, daß Socloff

augenscheinlich beim Niederschreiben dieser Notiz sich nicht daran erinnert hat, daß das neutrale schwefligsaure Calcium in Wasser fast unlöslich ist, daher sehr leicht Niederschläge bildet, welche im Anfange amorph sind und erst allmählig krystallinisch werden. Meine Vermuthung, die von Socoloff erwähnte Fällung sei nichts anderes als dieses Salz, bestätigte sich sofort, als ich sie, seiner Angabe genau folgend, darstellte, ansammelte, abwusch und nach dem Trocknen erhitzte. Es fand absolut keine Schwärzung statt, dagegen war bei Luftzutritt das *schwefelsaure* Salz entstanden, welches durch etwas verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht mit Chlorbaryum sofort eine Fällung gab.

Ich habe mich indessen mit diesen bloß qualitativen Proben nicht begnügt, sondern durch Bestimmungen des Schwefelgehaltes die Identität dieses Niederschlages mit dem schwefligsauren Calcium festgestellt.

0,2536 Grm. des im Vacuum getrockneten Salzes wurden mit viel Wasser und etwas Natronlösung übergossen und reines Chlorgas eingeleitet. Als die Flüssigkeit auch nach zweitägigem Stehen in verschlossener Flasche die Farbe des Chlorwassers beibehielt, wurde der Gasüberschuß ausgetrieben, verdünnte Salzsäure bis zur völligen Lösung hinzugesetzt und heiß mit Chlorbaryum ausgefällt. Der mit aller nöthigen Vorsicht behandelte Baryumsulfatniederschlag wog nach dem Glühen 0,5007 Grm. Daraus berechnet sich der Schwefelgehalt des schwefligsauren Salzes zu 0,068723 Grm. oder 27,10 pC. Die Formel des trockenen schwefligsauren Calciums CaSO_2 verlangt 26,67 pC.

b) *Die Hydracrylsäure ist keine Aethylenmilchsäure.* — Zur Constatirung des Verhältnisses der Hydracrylsäure zur Aethylenmilchsäure hatte ich aus ersterer durch Oxydation, wie beschrieben, Malonsäure darzustellen versucht, aber jedesmal mit vollkommen negativem Erfolge. Berechtigt dieses schon ziemlich entschieden zu dem Schlusse, daß Hydracrylsäure nicht Aethylenmilchsäure ist, so liefern den bestimmtesten Beweis dafür die Eigenschaften der von Neuem synthetisch

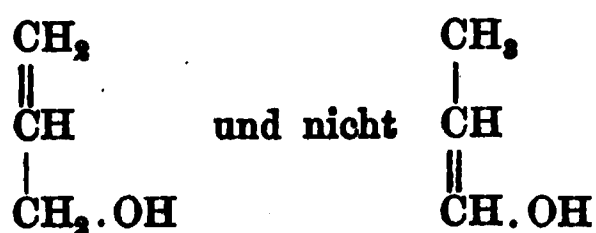
dargestellten Aethylenmilchsäure. Obgleich ich dieselben erst in einem folgenden Aufsatze genauer angeben kann, so muß ich hier doch bereits constatiren, daß die Aethylenmilchsäure kein leicht krystallisirendes Zinksalz liefert, vor Allem aber, daß sie sich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff *nicht* in die feste Beta-Jodpropionsäure verwandeln läßt und daß bei Vermischung der concentrirten Lösungen ihres Calcium- und Zinksalzes sich kein schwer lösliches Doppelsalz ausscheidet. Ich habe den ersten Versuch einmal mit 1 Grm. und ein anderesmal mit 2 Grm. des trockenen Natriumsalzes angestellt, aber nie die Glycerinjodpropionsäure erhalten, während die Reaction schon bei Anwendung von 0,2 Grm. hydracrylsaurem Salze nicht fehl schlägt.

c) *Hypothesen über die Constitution der Hydracrylsäure und verwandter Körper.* — Nach den bisher geltenden Anschauungen über die specielleren Zusammensetzungsverhältnisse oder die Structur der Milchsäuren waren nur zwei Isomere denkbar, welche sich beide durch Hydroxylsubstitution von der Propionsäure ableiten: die α -Oxypropionsäure oder Aethylidenmilchsäure und die β -Oxypropionsäure oder Aethylenmilchsäure; die erste ist die Gährungsmilchsäure, für die letztere wurde einfach die Fleischmilchsäure gehalten. Zu ihnen kommen jetzt noch die Hydracrylsäure und der Hauptbestandtheil der Milchsäure des Fleisches, die optisch active oder Paramilchsäure hinzu und fordern den Versuch der Aufstellung von Constitutionformeln im Sinne der sogenannten neueren Theorie, wenn diese überhaupt noch soll beibehalten werden können.

Die Frage nach der Constitution der Hydracrylsäure hängt zunächst auf das Innigste mit der nach der Structur der Acrylsäure, des Acroleins und Allylalkohols zusammen, d. h. es fragt sich, ob die Hydracrylsäure eine Methylgruppe enthält, oder ob an deren Stelle $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ auftritt. Unter dem Eindrucke der Kekulé'schen Arbeiten über die Crotonsäure

aus Aldehyd *) und der Notiz von v. Schneider und Erlenmeyer **) hatte ich mich in einem Vortrage vor der chemischen Gesellschaft in Zürich ***) zunächst der ersteren Annahme zugewendet, obschon ich auch damals schon den von Erlenmeyer aus der Thatsache der Ueberführbarkeit von β -Jodpropionsäure in Acrylsäure durch Einwirkung von Natriumäthylat gezogenen Schlufs auf die Stellung des Jodatoms nicht als beweisend anerkennen konnte. Wenn auch ein an mittelständige Kohlenstoffatome gebundenes Halogen bei Behandlung mit alkoholischen Lösungen von Hydraten oder Alkoholaten der Alkalimetalle leichter mit gleichzeitig einem Wasserstoffatom abgespalten wird, als wenn es endständig ist; so gehen doch bekanntermassen auch primäre Jodüre durch dieselbe Reaction in die HJ ärmeren Kohlenwasserstoffe über.

Die während der letzten Jahre publicirten Arbeiten von Henry †), Tollens und Rinne ††), Tollens †††) und Geromont *) lassen nun kaum mehr einen Zweifel bestehen, dafs dem Allylalkohol die Structurformel



zukommt. Dann enthalten auch Acrolein und Acrylsäure keine Methylgruppe und dieselbe kann auch in der Hydracrylsäure und β -Jodpropionsäure nicht angenommen werden, da beide sich nicht nur in einfachster Weise in Acrylsäure umwandeln

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 365 u. **3**, 604

**) a. a. O.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 522.

†) Dasselbst **3**, 298, 351.

††) Diese Annalen **159**, 105.

†††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 806.

*) Dasselbst **4**, 548.

lassen, sondern ohne besondere Umwege aus letzterer auch wieder entstehen.

Zu den von den genannten Forschern beigebrachten Be-
weisen, nämlich

1. der Identität von Tribromallyl mit Tribromhydrin, des Additionsproductes des Allylbromürs und der unter-
chlorigen Säure mit Bromwasserstoff-Epichlorhydrin
u. s. w. (Henry);
2. der Bildung eines dem Propylendibromür nur *isomeren*
Körpers bei der Addition von Bromwasserstoff zu Allyl-
bromür (Geromont) und
3. der Nichtoxydirbarkeit des Allylalkohols, resp. der
Acrylsäure zu Essigsäure (Rinne und Tollens, resp.
Tollens),

treten als weitere Stützen für den Entscheid der Gesamtfrage
die Erfolge der oben beschriebenen Oxydationsversuche hinzu,
nämlich

4. daß die Hydracrylsäure bei der Oxydation in wäs-
seriger Lösung wohl Glycolsäure *), aber keine Essig-
säure liefert

und endlich wohl auch noch mit einigem Werthe die Beob-
achtung, daß

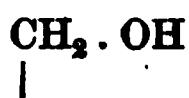
5. die Hydracrylsäure beim Erwärmen mit Kali und Jod
kein Jodoform liefert (Lieben's Reaction), während
Gährungsmilchsäure und die optisch active Fleisch-
milchsäure dasselbe sofort geben.

Die Formel des Allylalkohols ka-
fahrungen wohl nicht mehr anders s

*) Bei der Oxydation der Hydracrylsäure sei daran
zu denken, daß auch durch die Oxydation der
Hydracrylsäure erbielt.



geschrieben werden, was neuerdings auch Kekulé gegenüber Tollens bereits anerkannt hat *). Demnach ist es wohl nicht mehr zweifelhaft, daß die Hydracrylsäure die Gruppe



enthält. Sie tritt dadurch allerdings der Aethylenmilchsäure sofort sehr nahe, ohne aber mit derselben, wie ich oben angegeben habe, identisch zu sein.

Es muß nun unbedingt die Möglichkeit zugegeben werden, daß, wie ich schon früher ausführte **), bei Körpern von gleicher Structurformel, welche letztere nichts anderes als die Verbindungsfolge der das Molecul constituirenden Atome darstellen soll, doch noch Verschiedenheiten in gewissen Eigenschaften als Ergebniss von verschiedener räumlicher Anordnung der Atome innerhalb des Moleculs auftreten können. Man könnte eine solche Isomerie als *geometrische* bezeichnen. Wie ich in einer folgenden Abhandlung über die optisch active Fleischmilchsäure darthun werde, muß dieser dieselbe Structurformel wie der Grährungsmilchsäure zuerkannt werden. Hier liegt ein solcher Fall der geometrischen Isomerie wahrscheinlich vor. Die Eigenschaften der Hydracrylsäure und Aethylenmilchsäure weichen indessen doch so weit von einander ab, daß die Ueberzeugung von einer stärkeren Constitutionsverschiedenheit sich unbedingt aufdrängt. Ich habe mir deshalb eine Vorstellung zu bilden gesucht, welche in

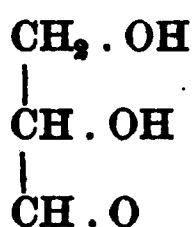
*) Diese Annalen 162, 319.

** Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 523.

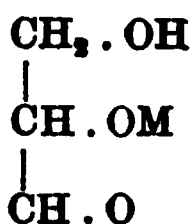
genügender Weise eine Erklärung bietet und den wesentlichen Theil derselben in dem citirten Vortragsreferate bereits angedeutet.

Man war früher nach dem Vorgange Kekulé's geneigt, in jeder organischen Säure von entschieden ausgesprochener Natur die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{OH}$ anzunehmen. Es sind aber tatsächlich zahlreiche organische Körper von stark entwickeltem Säurecharakter bekannt, in welchen das Carboxylhydrat unbedingt nicht angenommen werden darf. Zu einer Säure wird überhaupt jedes organische Hydrat durch Häufung der an seinen Kohlenstoffkern gebundenen negativen Elementaratome, welche je nach ihrer Natur und Entfernung vom Hydroxyl in verschiedenem Grade auf die electrochemische Art der Vertretbarkeit des Hydroxyl-Wasserstoffatoms influiren. Diese electrochemische Polarisation wird sich am meisten dann geltend machen, wenn die polarisirenden negativen Elementaratome mit dem Hydroxyl an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind und eben deshalb sind $\text{CO} \cdot \text{OH}$ enthaltende Körper die entschiedensten organischen Säuren.

Ich kann mir nun sehr wohl denken, daß der Aldehyd der Glycerinsäure, wenn er nach der Formel



zusammengesetzt wäre, schwache Säureeigenschaften etwa in der Weise der Dextrose zeigen und z. B. salzartige Derivate von der Formel

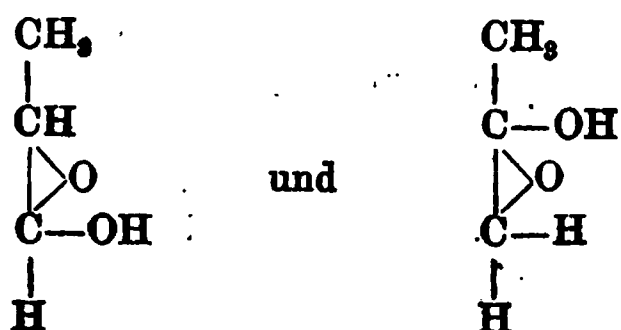


zu bilden im Stande wäre. Unmöglich aber könnte dieser Aldehyd eine *starke* Säure sein, weil die Polarisation des

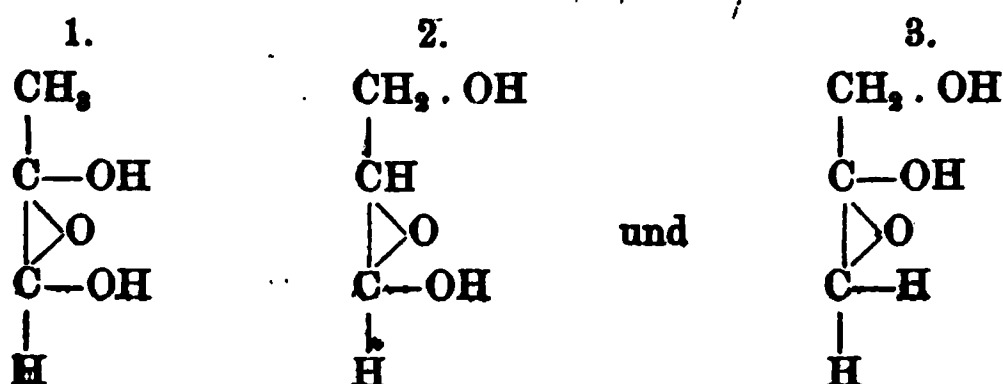
Hydroxylwasserstoffatoms durch die beiden anderen Sauerstoffatome keine directe, sondern erst durch Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen vermittelte wäre. Glycerinsäurealdehyd könnte sich nicht wohl wesentlich anders als eben die Dextrose und ihre Isomeren verhalten.

Weit stärker wird nun aber der Säurecharakter des Hydrats sein, wenn die betreffende Hydroxylgruppe gleichzeitig mit einer Valenz des anhydrisch gebundenen Sauerstoffatoms an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist.

So würden Körper von den Formeln

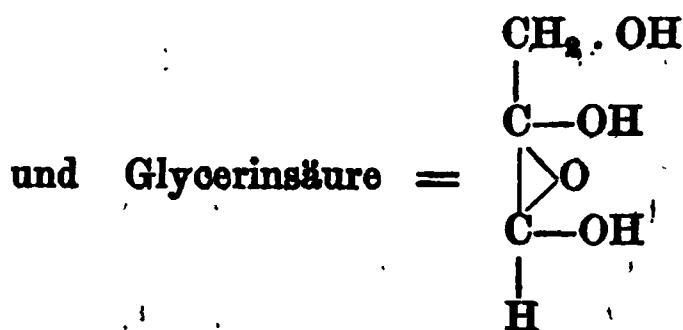
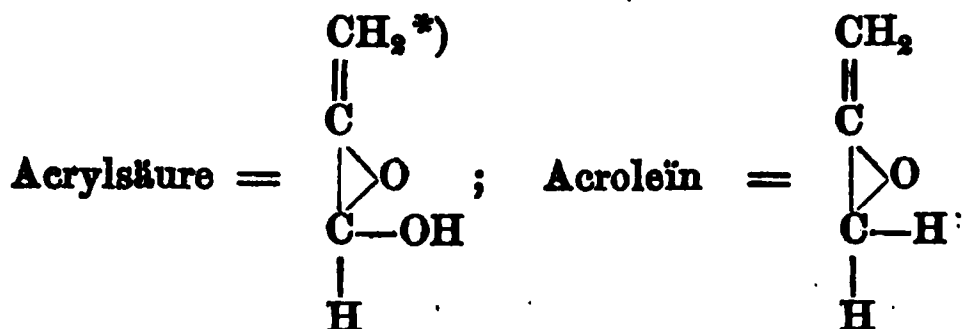
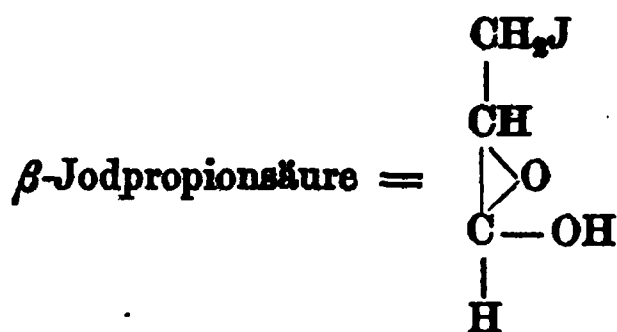


wahrscheinlich schon sauren Charakter besitzen und ihre weiteren Hydroxylsubstitutionsproducte

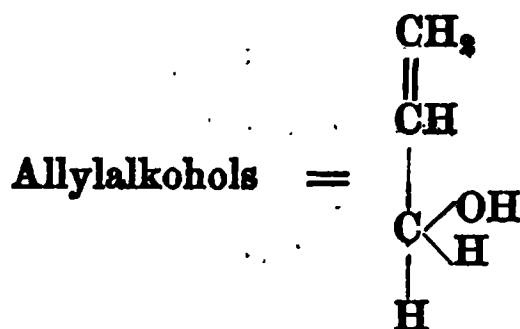


sich wahrscheinlich wie ganz ausgesprochene starke Säuren verhalten.

Ich glaube nun, daß eine dieser drei weiteren Milchsäure-Strukturformeln der Hydracrylsäure entspricht. Die erste ist allerdings sofort ausgeschlossen, da sie Methyl enthält. Auch die dritte läßt sich nicht festhalten, weil sich aus ihr keine wahrscheinliche Formel für die Acrylsäure ableiten läßt, aus der sich in einfacher Weise wieder Hydracrylsäure zurückbilden liefse. So bleibt nur die Formel 2. übrig, welche für



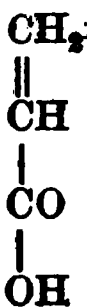
verlangt und zu der des



ebenfalls führt.

Die weitere Beweisführung für die Plausibilität jener Hydracrylsäureformel wird darin bestehen müssen, die conse-

*) Linnemann stellt ganz neuerdings (diese Annalen **163**, 369) Mittheilungen über die Umwandlung der Acrylsäure in sehr interessante isomere Substanzen in Aussicht. Vielleicht findet sich unter diesen die normale Acrylsäure



welche dann das beste Ausgangsmaterial zur Aethylenmilchsäure abgeben könnte.

quent aus ihr abgeleiteten Formeln ihrer genetischen Verwandten durch allgemeine und specielle Thatsachen zu stützen.

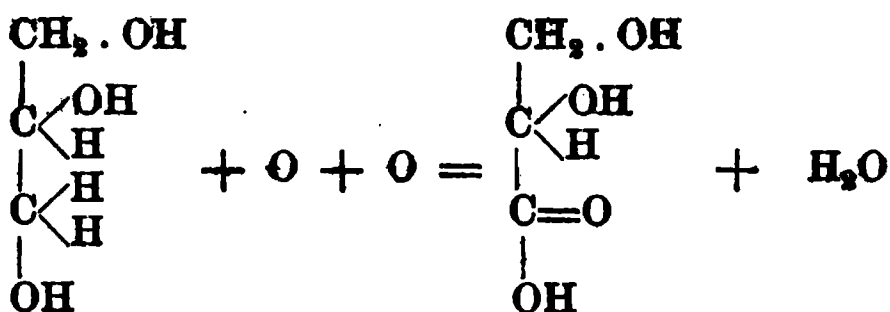
Die Formel der Glycerinsäure. — In der Gruppe der Fettkörper finden Substitutionen von Wasserstoff durch negative Elemente mit vorwiegender Leichtigkeit in grösster Nachbarschaft zu den Anlagerungsstellen schon vorhandener negativer Elementaratome statt. Es ist dieß ein heute von der neueren Chemie wohl allgemein anerkanntes Gesetz, welches aus einer grossen und stetig sich vermehrenden Reihe von genau studirten Metamorphosen abgeleitet wurde. In besonders hervortretender Weise gilt dasselbe von den Sauerstoffsubstitutionen und findet in der Umwandlung der primären Alkohole in die Aldehyde und dieser in die einbasischen Säuren, der secundären Alkohole in die Ketone seinen prägnanten Ausdruck. Bezüglich der Oxydationsmetamorphosen wird dasselbe ausserdem noch durch die von L. Hermann*) zuerst nachgewiesene Thatsache gestützt, daß der Werth der Wärmeentwicklung bei der Verbrennung organischer Körper für die einzelnen Kohlenstoff-Wasserstoffvalenzbindungen *gesteigert* wird, wenn der Körper Sauerstoff enthält. Es ist Hermann sogar gelungen, einen ziemlich befriedigenden Annäherungswerth für die Steigerung jeder Kohlenstoff-Wasserstoffvalenzverbrennungswärme durch den Einfluss je einer Valenz einer gleichzeitig an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffvalenz zu ermitteln ($\alpha = 3500$ Cal.). Es folgt daraus, daß die Energie der chemischen Bindung je eines Wasserstoffatoms an eine Kohlenstoffvalenz, in der

*) In kurzer Notiz; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 18; ausführlichere Mittheilung: Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich **14**, 52. Leider scheint die letztere von Mikern viel zu wenig bekannt geworden zu sein.

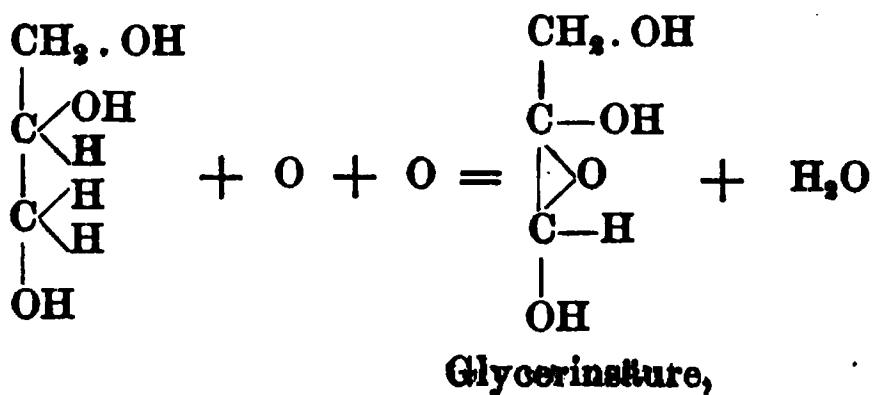
äquivalenten Wärmemenge ausgedrückt, sich um etwa 3500 Wärmeeinheiten für jede am gleichen Kohlenstoffatome vorhandene einwerthige Kohlensauerstoffbindung abnimmt. Durch diesen wichtigen Nachweis aus den empirisch ermittelten Verbrennungswärmen wird das aus den chemischen Metamorphosen abgeleitete Substitutionsgesetz mit einer physikalischen Thatsache in Causalconnex gebracht und durch sie erklärt.

Wie nun der die Affinitätsverhältnisse modificirende Einfluss von Elementen mit ausgesprochenem electrochemischem Charakter sich in besonders stark hervortretender Weise in Bezug auf alle an demselben Kohlenstoffatom liegenden Bindungen geltend macht, so erstreckt derselbe sich, wie wir aus einer grossen Reihe von Thatsachen wissen, nur in etwas abgeschwächter Weise auch auf die Bindungen der übrigen Kohlenstoffatome des Moleculkerns.

Diese Verhältnisse als richtig vorausgesetzt, und die Thatsachen sprechen dafür, so kann die Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure nicht nach dem Schema

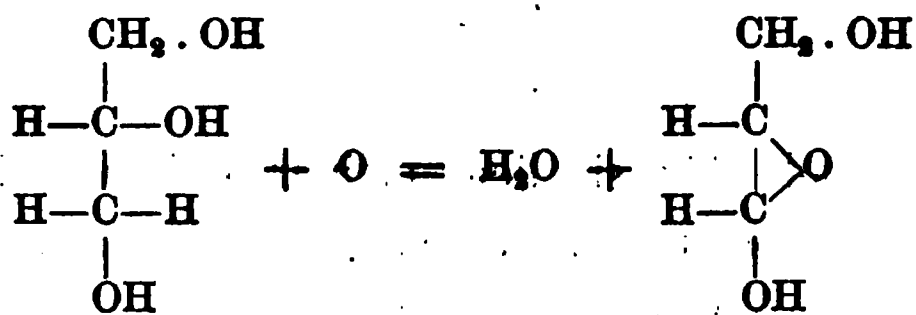


vor sich gehen, sondern wird zunächst an dem mittelständigen Kohlenstoffatome angreifen

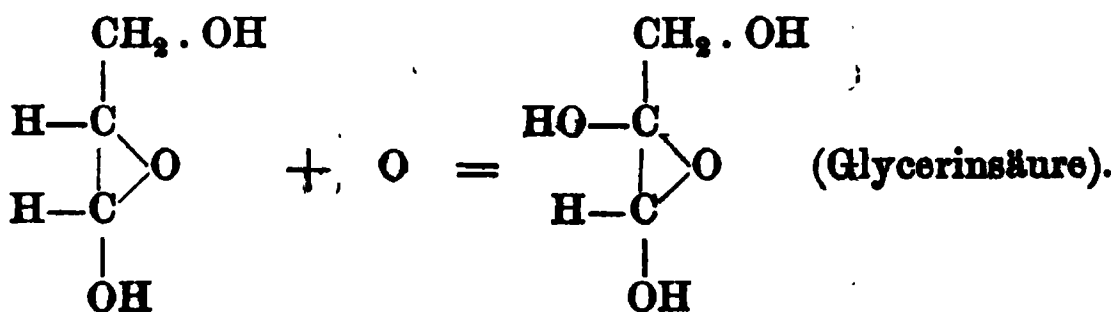


weil die an diesem vorhandene Kohlenwasserstoffbindung sich im Maximum des Einflusses aller drei vorhandenen Kohlensauerstoffbindungen befindet.

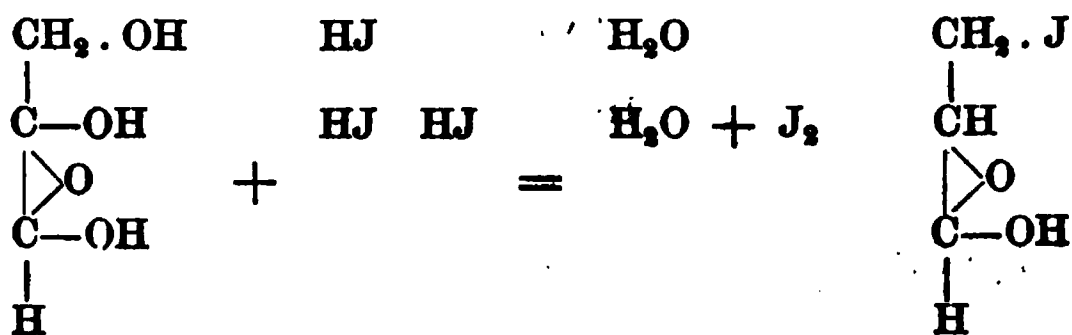
Entsteht ein den Aldehyden vergleichbares Zwischenproduct vor der Bildung der Glycerinsäure, so würde der Process demgemäfs wahrscheinlich nach dem Schema



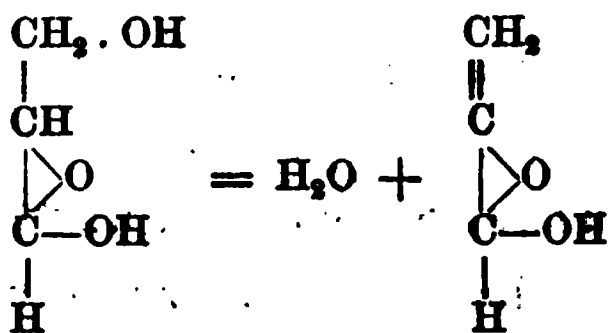
verlaufen, der Glycerinsäurealdehyd also nicht ein Aldehyd im strengen Sinne sein, indessen doch durch weitere Sauerstoffaufnahme in Glycerinsäure übergehen :



Eine solche Glycerinsäure würde durch Jodwasserstoffeinwirkung die β -Jodpropionsäure



liefern und diese durch Hydroxylsubstitution für das Jod Hydracrylsäure bilden, welche beim Erhitzen in Wasser und Acrylsäure zerfällt :



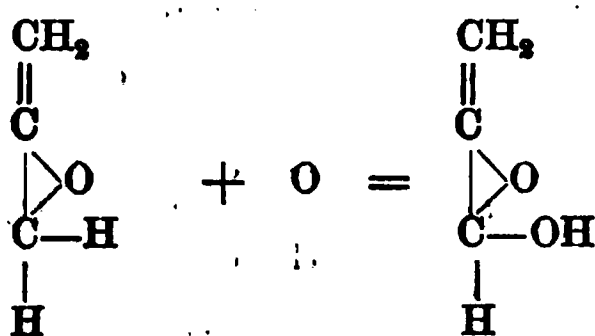
die ihrerseits durch Jodwasserstoff wieder in β -Jodpropionsäure verwandelt wird.

Die Formel des Acroleins müßte nach obigen Entwicklungen

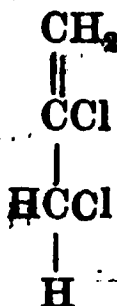


sein, und gerade für sie liegt meiner Meinung eine Anzahl von unterstützenden Thatsachen vor.

Obgleich das Acrolein durch Oxydation in Acrylsäure übergeht, nach obiger Hypothese in Uebereinstimmung mit allen geltend gemachten Umständen gemäß der Gleichung



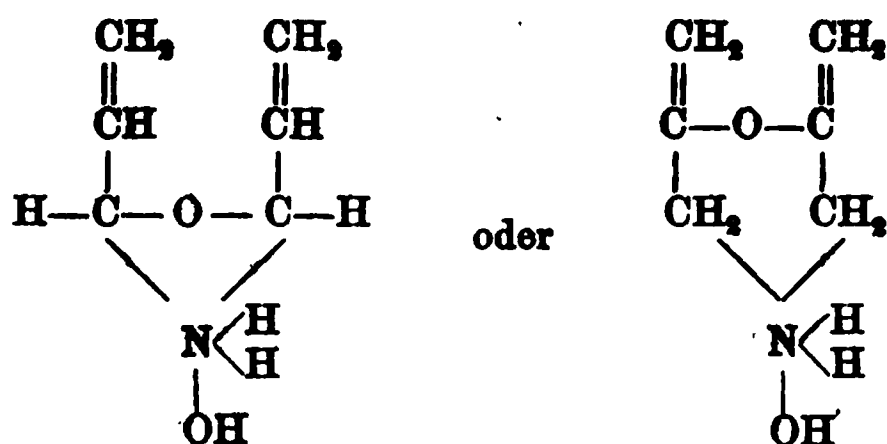
mit Phosphorpentachlorür ein Dichlorid liefert



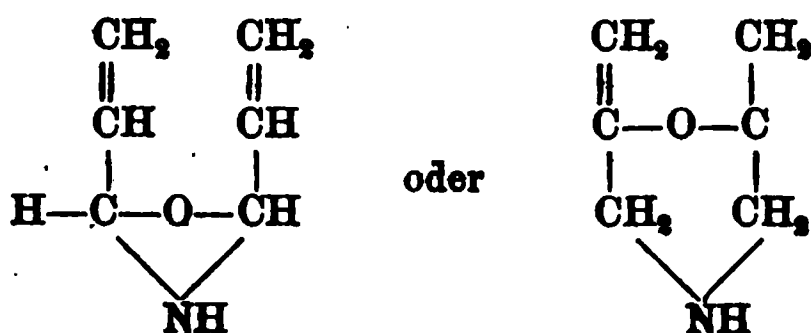
und sich mit Essigsäureanhydrid, Chloracetyl u. s. w. vereinigt, so weicht es in seinen Eigenschaften doch wesentlich von den übrigen bekannten Aldehyden ab, indem es mit sauren schwefligsauren Alkalien jedenfalls keine Verbindungen bildet, welche denen der Aldehyde und auch der Ketone entsprechen, und sich dem Ammoniak gegenüber total anders als diese verhält. Mit einem Molecule des letzteren setzen sich nach Hübner und Geuther *) und Claus **) zwei Molecule Acrolein zu Acroleinammoniak, zu der Ammoniumbase $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, wahrscheinlich

*) Diese Annalen 114, 48.

**) Daselbst 130, 185.



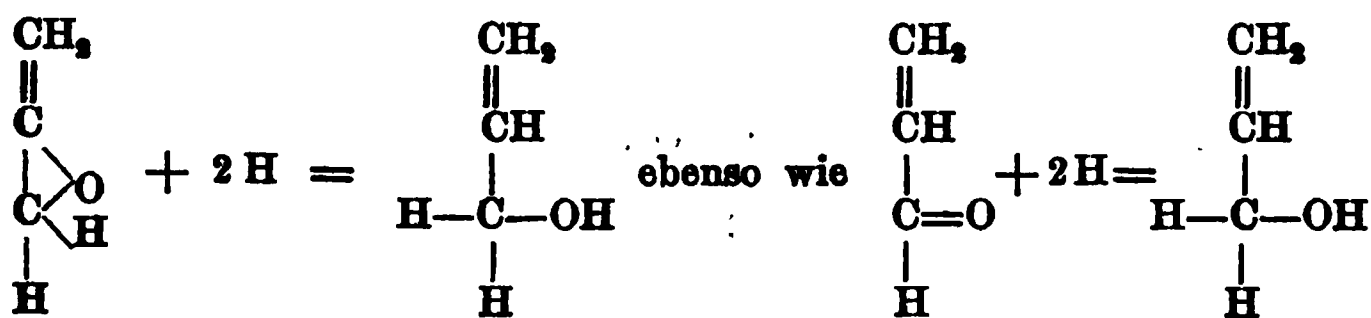
um, aus welcher durch Erhitzung eine Imidbase



entsteht, die endlich durch trockene Destillation in Picolin und ein Isomeres übergeht *). Die ächten Aldehyde und Ketone dagegen treten entweder zu *einem* oder zu *drei* Moleculen mit dem Ammon in Wechselwirkung und erst die ersteren Ammonderivate gehen unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser und Molecularcondensation in Derivate über, welche denen des Acroleins an die Seite zu stellen sind.

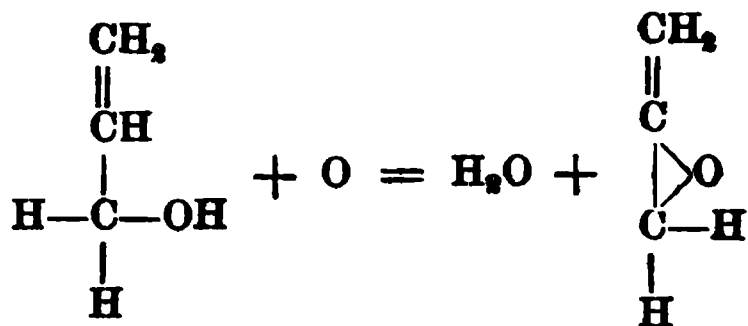
Wenn nun vielleicht auch die eigenthümliche Einwirkung der schwefligsauren Salze auf das Acrolein auf das Vorhandensein zweiwerthiger Kohlenstoffbindung und die daher rührende Bildung von Sulfosäuren zu schieben ist, so läßt die Ammonreaction eine solche Erklärung nicht wohl zu.

Die Umwandlung des Acroleins in Allylalkohol läßt sich nach der entwickelten Formel natürlich eben so gut erklären als aus der bisher üblichen



*) Baeyer, Berichte der deutsch. chemisch. Gesellsch. 2, 355 u. 398.

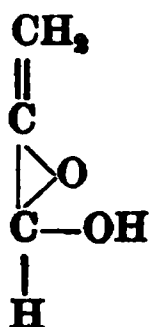
Die Entstehung des Acroleins bei der Oxydation von Allylalkohol erklärt sich unter Zugrundelegung der vorgeschlagenen Formeln in gleicher Weise, wie die der Bildung von Glycerinsäure aus Glycerin. Es ist nicht nur, wie fast allgemein anerkannt, die Stelle der zweiwerthigen Kohlenstoffbindung im Allgemeinen dem vorzugsweise leichten Angriff der Oxydationswirkungen (wie auch der Reaction der Halogene) in besonders hohem Grade ausgesetzt, sondern Hermann hat in dem citirten Aufsätze auch nachgewiesen, daß die Verminderung der an ein Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome *unter die Zahl von Zweien* eine Herabsetzung der Energie in der Bindung des C—H-Valenzpaares (annähernder Werth $\beta = 4000$ Calor.) zur Folge hat. Dadurch wird aber die Annahme der Umwandlung



wesentlich unterstützt.

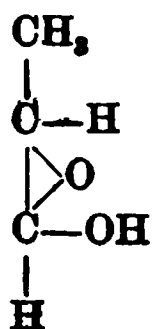
Daß dem Acrolein nicht, wie Kolbe *) aus der von Linnemann irrthümlich beobachteten Umwandlung von Acrolein in Isopropylalkohol schließt, eine Ketonformel zukommt, braucht jetzt wohl nicht mehr erst besonders nachgewiesen zu werden.

Gegen die *Formel der Acrylsäure*



*) Diese *Annalen* **150**, 351.

läßt sich nun freilich ihre Umwandlung in Propionsäure durch nascirenden Wasserstoff *) einwenden, vorausgesetzt, daß die resultierende Propionsäure wirklich mit der normalen identisch und nicht nur isomer

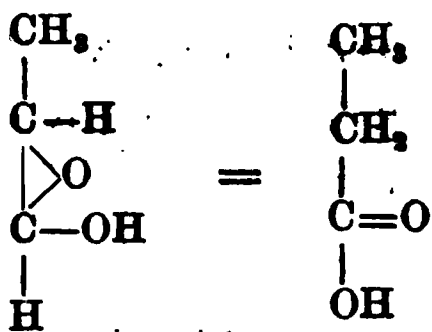


ist.

Ich habe eine solche der Propionsäure isomere Verbindung durch Behandlung von β -Jodpropionsäure mit Natriumamalgam darzustellen gesucht. Der Vorgang



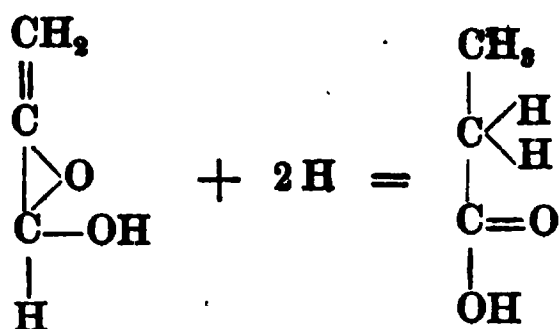
ist allerdings schon von Moldenhauer **) experimentell festgestellt worden, aber ohne nähere Prüfung der hierbei entstehenden Propionsäure. Nach meinen noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen scheint sie allerdings mit der normalen identisch zu sein, wenigstens stimmt das schön krystallisierende Kupfersalz in allen seinen Eigenschaften zu dem der normalen Propionsäure. Das beweist nun allerdings noch nicht viel, denn ich hatte meine Propionsäure aus β -Jodpropionsäure destillirt, und dabei könnte in Folge des Einflusses der Modification, in der Energie der Kohlenstoff-Wasserstoffaffinitäten durch angelagerten Sauerstoff sehr wohl die Umsetzung



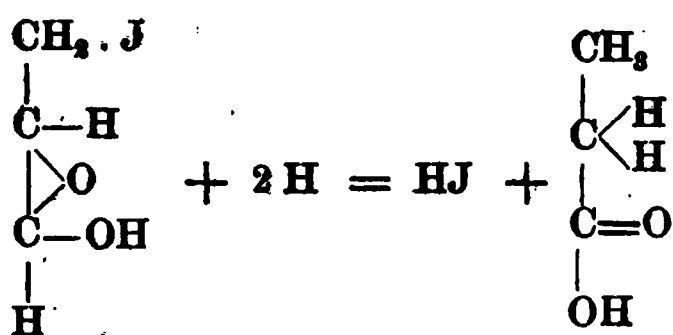
*) Linnemann, diese Annalen 135, 317.

**) Diese Annalen 131, 328.

stattfinden. Dieselbe wäre aber aus demselben Grunde auch ohne die Einwirkung der Wärme denkbar, so daß also nicht nur der Proceß

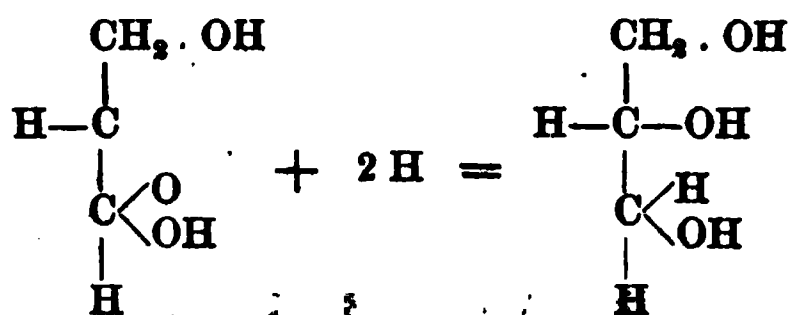


sondern unter Ersatz des negativen Jodatoms durch Wasserstoff auch der Vorgang



durchaus nichts Widersinniges hat, namentlich wenn durch schon von Anfang an erfolgte Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch Natrium die Bildung der jedenfalls *stärkeren* normalen Säure begünstigt wird. Jedenfalls sind bei diesen Umwandlungen ganz besonders deutlich angezeigte und in den calorischen Annäherungswerthen der Affinitätsänderungen sogar numerisch bestimmte Ursachen eines intermolecularen Atom-, resp. Valenzenaustausches vorhanden.

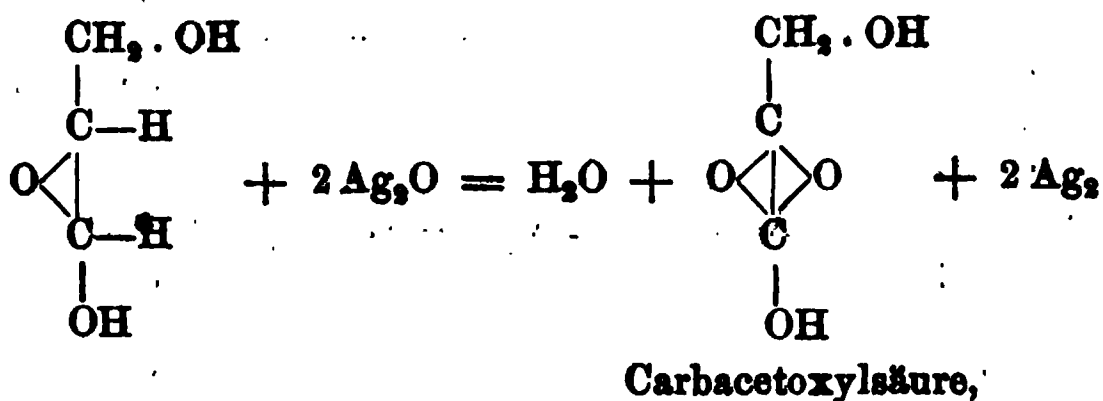
Meine erste Arbeit nach meiner Uebersiedelung nach Würzburg wird darin bestehen, die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die Acrylsäure, β -Jodpropionsäure und auch Hydracrylsäure in *saurer* Lösung zu studiren. Aus letzterer könnte dabei doch vielleicht noch Glycerin entstehen



womit ihre obige Formel eine unbedingte experimentelle Stütze erhalten würde, ohne daß deshalb die Hydracrylsäure eine wirkliche Glycerinaldehydsäure wäre. Die Ausgangsmaterialien für diese Untersuchung habe ich mir in den letzten Wochen in gröfserer Menge wieder dargestellt.

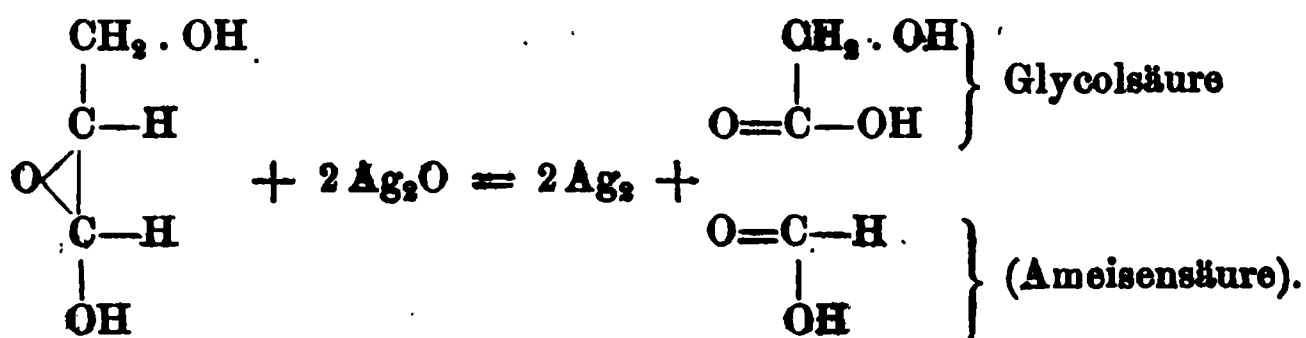
Die Oxydationsvorgänge der Hydracrylsäure im Lichte der obigen Hypothesen. — Ein wesentlicher Vorzug der für die Hydracrylsäure aufgestellten Formel liegt darin, daß sie die außerordentliche Oxydirbarkeit derselben vollkommen zu erklären im Stande ist. In der That reducirt das hydracrylsäure Silber Silberoxyd weit leichter als irgend eine andere Milchsäuremodification diefs thut. Noch weit unter 100° erfolgt beim Erhitzen zunächst die Abscheidung eines Silberspiegels und bald darauf unter nur geringer Verstärkung desselben, aber massenhafter Silberreduction die Entwicklung von Kohlensäure. Dabei tritt ein starker Geruch nach Ameisensäure, welche natürlich in der Flüssigkeit durch das Oxydationsmittel leicht zerstört wird, auf. Die höchst wahrscheinlich gemachte Anwesenheit der Carbacetoxylsäure bei nur theilweise durchgeführter Oxydation, sowie die Bildung von Glycolsäure und Oxalsäure ergeben nun folgendes Bild der Vorgänge :

Zunächst entsteht unter Abscheidung des Silberspiegels die Wichehauss'sche Carbacetoxylsäure

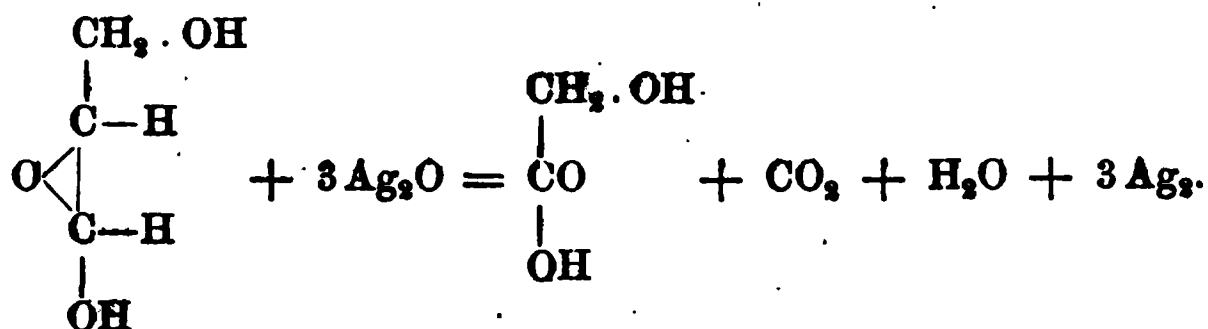


zu welcher die Hydracrylsäure sich im gewissen Grade alde-

hydartig verhält. Wenn dagegen an der Umwandlung noch die Elemente des Wassers Theil nehmen, so werden anstatt der Carbacetoxylsäure Glycolsäure und Ameisensäure gebildet werden :

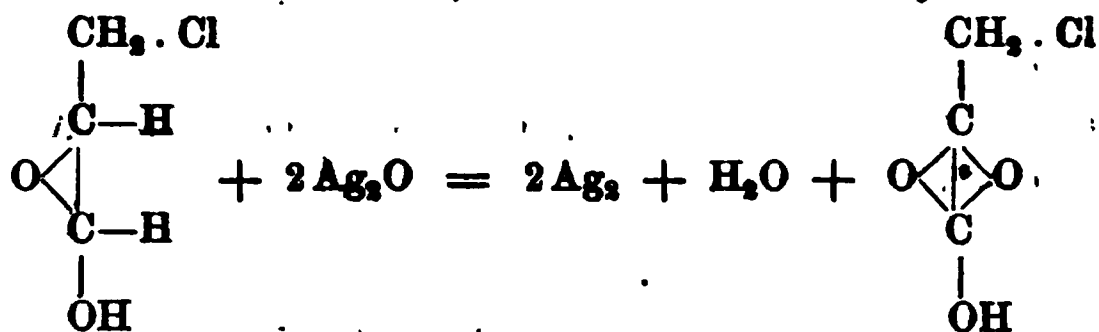


Die letztere Reaction mag die vorwiegende sein. Bei starkem Ueberschusse von Silberoxyd könnte auch direct, ohne Vermittelung der Carbacetoxylsäure, Glycolsäure durch Entfernung des einen Kohlenstoffatoms in Form von Kohlensäure gebildet werden :



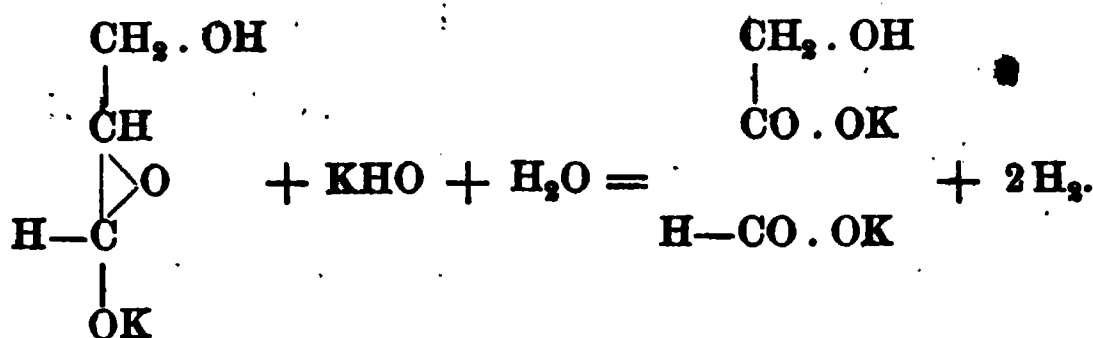
Die Oxalsäure ist möglicherweise nur Oxydationsproduct der Glycolsäure, aus welcher sie bekanntlich sehr leicht entsteht *).

*) Die leichtere Bildung der Carbacetoxylsäure aus β -Chlorpropionsäure erkläre ich mir so, daß letztere zuerst oxydirt

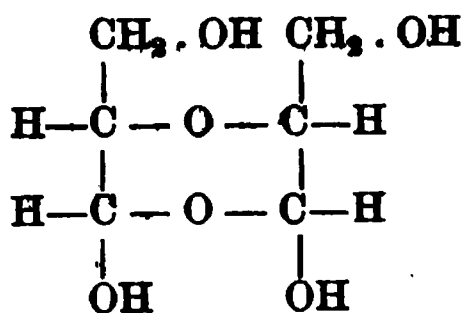


und erst das Product leicht durch Silberhydrat entchlort und hydroxyliert wird.

Dafs beim Schmelzen der hydracrylsauren Salze mit Kali wesentlich Essigsäure gebildet wird, hat nichts Auffallendes oder den Oxydationsergebnissen Widersprechendes, denn jedenfalls findet schon vor der Einwirkung des Alkali's der Uebergang des Hydracrylats in acrylsaures Salz statt und erst letzteres wird in bekannter Weise in essigsaures und ameisen-saures Salz zersetzt. Wenn gleichwohl augenscheinlich etwas Glycolsäure entsteht, so wird dieselbe wahrscheinlich aus etwas unveränderter Hydracrylsäure gebildet :

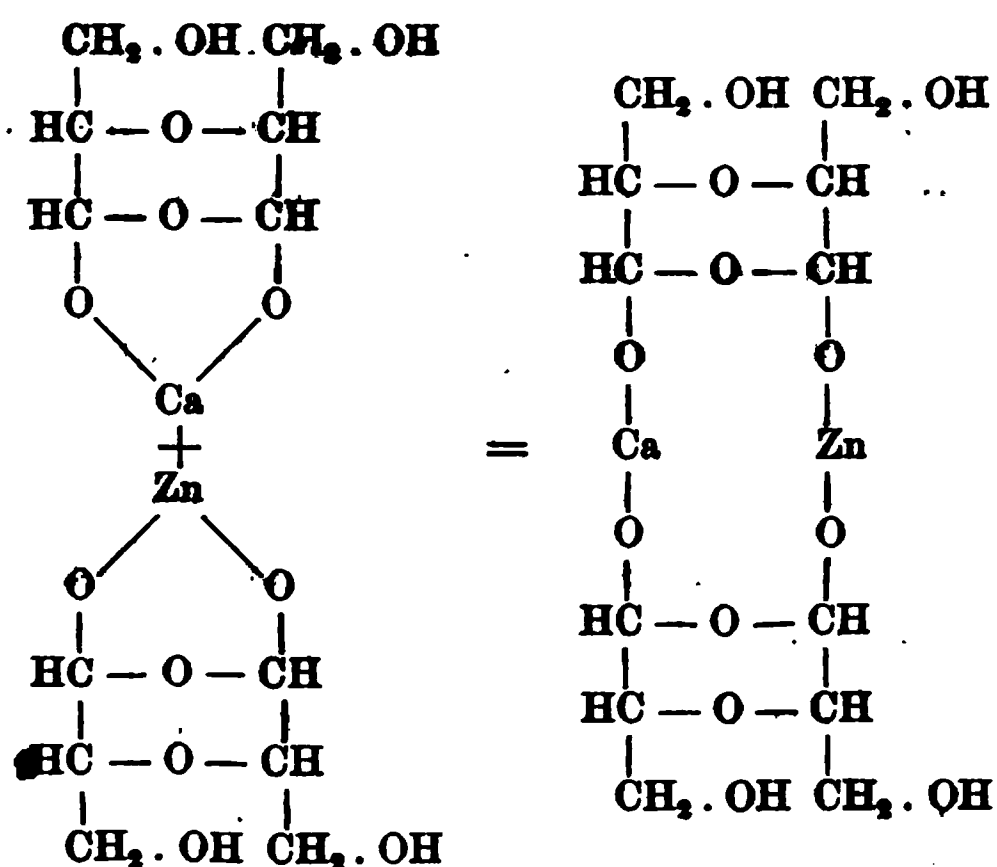


Ueber die *Moleculargrösse der Hydracrylsäure*, d. h. ob dieselbe das einfache Molecul $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ oder das Doppelte hiervon ist, kann noch Zweifel herrschen. Die Bildung des schwer löslichen Zink-Calciumsalzes spricht entschieden für die letztere Ansicht. Aber auch in diesem Falle stehen die sechs Kohlenstoffatome nicht in einer, sondern in zwei durch Sauerstoff vereinigten Gruppen, wie es die Formel *)



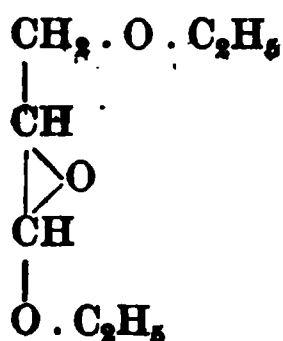
ausdrückt. Das Calcium-Zinksalz würde dann nach der Gleichung

*) Vgl. die analogen, jedoch anders formulirten Anschauungen Erlenmeyer's in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 342.



entstehen.

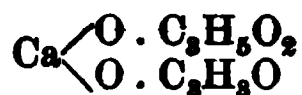
Obgleich von vornherein sehr wenig Aussicht vorhanden war, daß sich ein Aethyläther der Hydracrylsäure darstellen lassen werde, dessen Dampfdichte hierüber Aufschluß geben könnte, so habe ich den Versuch doch gemacht und auf hydracrylsaures Silber Jodäthyl einwirken lassen. Es bildet sich dabei wirklich ein Aether, der sich aber bei der Destillation vollkommen zersetzt, und zwar entstehen neben unterhalb 100° siedenden Producten solche von sehr viel höherem Siedepunkte. Die Ermittlung der Dampfdichte ist daher unmöglich. Aus diesen Producten läßt sich die Hydracrylsäure nicht wieder gewinnen. Wahrscheinlich verläuft die Zersetzung wie beim Erhitzen der hydracrylsauren Salze, d. h. es entstehen unter Austritt von Wasser Aetherarten von der procentischen Zusammensetzung des Acrylsäureäthers, aber verschiedener Moleculargröße. Ich werde diese Versuche demnächst in der Form wiederholen, daß ich den Aether einer äthylirten Hydracrylsäure, z. B.



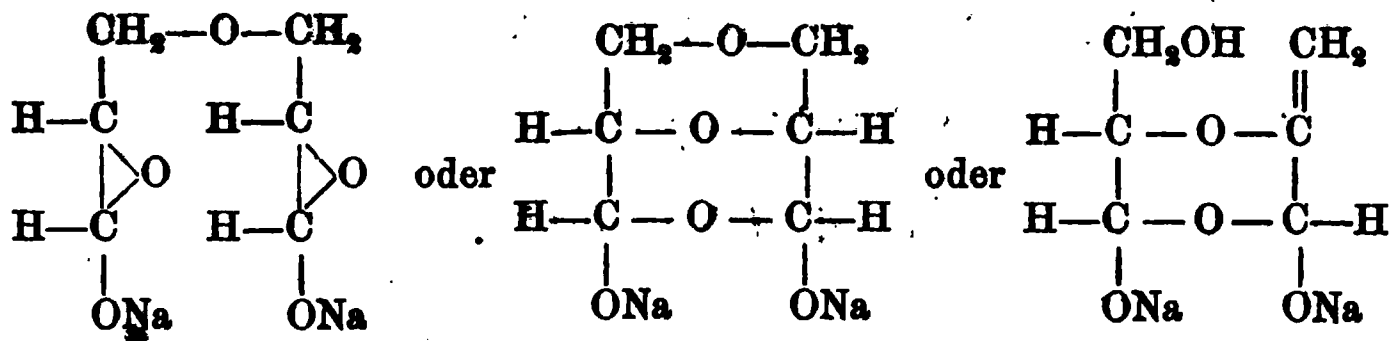
oder von der doppelten Formel zu gewinnen suchen werde, dessen Verhalten dann Aufschluss geben könnte.

Selbstverständlich zwingt die Existenz des Zink-Calcium-doppelsalzes nicht absolut zur Annahme der Doppelformel. Es ist noch immer denkbar, daß die Hydracrylsäure vielleicht besonders leicht bei der eigenthümlichen Bindungsweise ihres anhydrischen Sauerstoffatoms sich unter Umständen polymerisiren kann. Die gewöhnliche Milchsäure ist ja bekanntlich ähnlicher Salzbildungen fähig.

Diese Fähigkeit der Hydracrylsäure läßt nun auch mehrere Erklärungsweisen für die Existenz des als *Dihydracrylsäure* bezeichneten Nebenproductes zu. Das Natriumsalz von der Formel $C_6H_8Na_2O_5$ kann nicht wohl wie das Heintz'sche Calciumsalz als ein Doppelsalz zweier getrennter Säuren



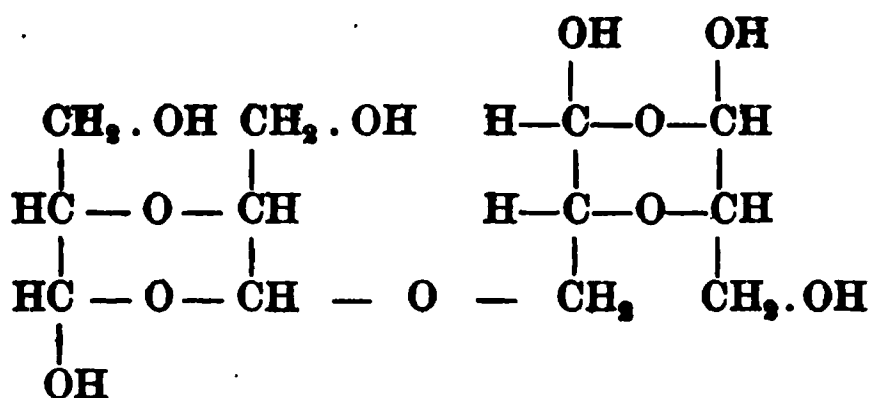
aufgefaßt werden, sondern müßte entweder



im letzteren Falle also eine Hydracryl-Acrylsäure sein.

Es versteht sich von selbst, daß ich nach der Entwicklung meiner Anschauungen in dieser Richtung die vor Jahren geäußerte Meinung von der Unmöglichkeit der dreibasischen Hydracrylsäure Beilstein's $C_{12}H_{22}O_{11}$ jetzt ausdrücklich zurücknehme, wenn ich ihr auch, trotz aller Vorsichtsmaßregeln bei der Untersuchung, nie begegnet bin. Dieselbe läßt sich in mehreren Formeln *), z. B. als

*) Vgl. Erlenmeyer a. a. O.



denken. Sie ist dann aber kein Stammkörper, sondern steht zur eigentlichen Säure in einem ähnlichen Verhältnisse, wie das sogenannte Milchsäureanhydrid zur Gährungsmilchsäure. In diesem Verhältnisse aber liegt die Berechtigung, ihr den besonderen Namen zu entziehen und denselben auf die Stammverbindung zu übertragen.

Zürich, im September 1872.

Darstellung von trichloressigsäurem Kali aus Chloralhydrat; von *A. Clermont* *).

Vermischt man concentrirte Lösungen von übermangansaurem Kali und Chloralhydrat zu gleichen Aequivalenten, so tritt bald unter Gasentwicklung und starkem Aufblähen eine lebhafte Reaction ein, welche durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser zu mäßigen ist. Die filtrirte Flüssigkeit liefert nach hinlänglicher Concentration weißse seideglänzende Nadeln von neutralem trichloressigsäurem Kali, wie sie vor langer Zeit von *Dumas* beschrieben wurden. Wendet man das doppelte Gewichtsverhältniß von Chloralhydrat an, so erhält man das saure trichloressigsäure Kali, welches auch durch directe Vereinigung der Säure mit dem neutralen Kalisalz erhalten werden kann.

*) *Compt. rend.* 74, 1492.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft.

(Eingelaufen den 15. November 1872.)

I. Ueber den Einfluß inactiver Lösungsmittel auf das specifische Drehungsvermögen activer Substanzen *);

von *A. C. Oudemans jr.*

Hierzu Tafel I.

Die Untersuchungen von Biot, Bouchardat, Gernez u. A. haben den Beweis geliefert, daß das specifische Drehungsvermögen activer in Lösung vorkommender Substanzen, nicht, wie Biot zuerst annahm, eine constante Gröfse ist sondern von der Temperatur und dem Concentrationsgrad der Flüssigkeit abhängig sein kann. Daher werden jetzt diese beiden Umstände bei Untersuchungen über das Drehungsvermögen gewöhnlich berücksichtigt.

Befremdend ist es aber, daß ein drittes, in gewisser Hinsicht viel wichtigeres Element bei dergleichen Untersuchungen fast gar nicht beachtet wird, nämlich die Natur des inactiven Lösungsmittels. In physikalischen Handbüchern wird des Einflusses, welcher durch die Natur des Lösungsmittels ausgeübt wird, oft nicht einmal mit einem Wort Erwähnung gethan und in chemischen Abhandlungen über diesen Gegenstand geht man gewöhnlich stillschweigend von der Voraussetzung aus, daß

*) Auszug aus einer in Pogg. Ann. in etwas anderer Form und ausführlicher mitgetheilten Abhandlung,

das Lösungsmittel keinen speciellen Einfluss ausübt, wenn die active Substanz dadurch keine chemische Veränderung erleidet.

Vor einigen Monaten habe ich mich vielfach mit Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Chinaalkaloide und ihrer Verbindungen beschäftigt und dabei die Ueberzeugung bekommen, dass in vielen Fällen das specifische Drehungsvermögen weit mehr von der Beschaffenheit der zur Lösung angewendeten Flüssigkeit, als von den beiden oben in erster Linie genannten Momenten beeinflusst wird. Zugleich habe ich aber beim Durchstudiren der hierauf bezüglichen Literatur bemerkt, dass schon Biot und nach ihm Jodin diesen Einfluss erkannt und gewürdigt haben.

Biot zeigte (*Mémoires de l'Académie* T. 15, 93), dass bei ungefähr gleichen Temperaturen (22 bis 25° C.) und gleicher Concentration (0,32) die Weinsteinsäure in Holzgeist ein spec. Drehungsvermögen besitzt von + 4,3°, in Wasser aber ein solches von + 9,5°. Bei + 5° C. wurde die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass dieselbe (rechtsdrehende) Weinsteinsäure bei derselben Concentration (0,02) in wässriger Lösung ein eben so großes Drehungsvermögen nach der Linken zeigte (— 2,1°), als in der alkoholischen Lösung nach der Rechten gefunden wurde (+ 2,1° *).

Jodin (*Compt. rend.* T. 58, 613) fand 1864, dass eine gewisse Lösung von Invertzucker mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, ein Drehungsvermögen hatte von — 28,8°; mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, zeigte sie ein Drehungsvermögen von nur — 19°. Aus der Thatsache, dass solche Differenzen bei Rohrzucker und Glycose nicht vorkamen, schloss Jodin, dass die Ursache der Abweichung in der Levulose liegen müsse, welche den einen Bestandtheil des Invertzuckers ausmacht. Diese Annahme wurde durch

*) Diese Versuche beziehen sich auf rothes Licht.

das Experiment bestätigt; er fand, dafs bei einer Concentration von 0,128 Grm. Levulose auf 1 CC. die alkoholische Lösung ein Drehungsvermögen von -92° und die wässerige von -104° zeigte. Beim Vergröfsern des Alkoholgehaltes wurde das Drehungsvermögen stets kleiner.

Beim Anfang meiner Untersuchungen war auch ich der Meinung, dafs die Wahl des Lösungsmittels bei Untersuchungen über das Drehungsvermögen gleichgültig sei, vorausgesetzt, dafs es sich optisch inactiv und chemisch indifferent verhalte. Ich fand jedoch zufällig, dafs, wenn man in einer Lösung von schwefelsaurem Cinchonin das Wasser durch Alkohol ersetzt, das specifische Drehungsvermögen des Alkaloidsalzes sehr merkbar modificirt wird, und dadurch wurde ich veranlafst zu einer Reihe von Versuchen, welche darthaten, dafs in den meisten Fällen Verschiedenheit des Lösungsmittels Verschiedenheit in der Gröfse des specifischen Drehungsvermögens hervorbringt.

Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens benutzte ich einen Wild'schen Polaristrobometer. Es war mir möglich, mit diesem vortrefflichen Instrumente, bei Berücksichtigung der erheischten Vorsorgen, eine Genauigkeit des Endresultates bis auf 1 bis 2 Minuten zu erreichen. Die Beobachtungen wurden hintereinander an den vier Quadranten des getheilten Kreises gemacht und diefs einigemale wiederholt, so dafs im Ganzen für jede Flüssigkeit 12 bis 20 Mal abgelesen wurde. Wenn man aus jeder Reihe von vier Beobachtungen das Mittel nimmt, eliminirt man, wie van de Sande Bakhuizen (Pogg. Ann. **144**, 259 ff.) gezeigt hat, einige durch die mangelhafte Construction und Stellung des Nicols und der zu dem Savart'schen Polariskop gehörenden Kalkspathplatten bedingten Fehler.

Bei meinen ersten Versuchen bestimmte ich das Gewicht der activen Substanz und das Gewicht und die Dichte der

Lösung bei einer Temperatur von $+ 17^{\circ}$ C., und berechnete dann das auf das gelbe Natriumlicht bezogene specifische Drehungsvermögen (α) mittelst der Formel $(\alpha) = \frac{\alpha}{\varepsilon \cdot \delta \cdot l}$, worin α die beobachtete Ablenkung, δ die Dichte der Lösung, ε den Concentrationsgrad derselben und l die Länge der Flüssigkeitssäule bedeutet.

Später umging ich die zeitraubende Dichtebestimmung durch die Anwendung von sehr kleinen Mafskolben von 20 bis 40 CC. Inhalt, die auf dem dünnen Hals eine mit Diamant angebrachte Theilung hatten, welche das Volum bis auf $\frac{1}{1400}$ genau angab. Mit diesen Kölbchen wurde also das Volum der Flüssigkeit bestimmt. Ich wendete dann zur Berechnung von (α) die Formel $(\alpha) = \frac{v \cdot \alpha}{l \cdot p}$ an, worin v das Volum und p das Gewicht der activen Substanz, α und l dasselbe wie in der vorigen Formel bedeuten.

Bei Befolgung dieser letzteren Methode kann der Concentrationsgrad nicht aus den bestimmten Gröfsen abgeleitet werden; man berechnet ihn jedoch mit hinreichender Genauigkeit, wenn man annimmt, dafs die active Substanz in dem Volum des Lösungsmittels verschwindet, ohne dieses zu vergrößern oder zu verringern. Ich lasse jetzt die Ergebnisse der angestellten Versuche folgen.

I. Specifisches Drehungsvermögen verschiedener activen Substanzen bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel.

Zur Untersuchung wurden so viel wie möglich Substanzen von verschiedenem chemischen Charakter gewählt. Die Wahl war jedoch einigermafsen beschränkt durch den Umstand, dafs viele active Substanzen schwierig rein zu bekommen sind, ein sehr geringes Drehungsvermögen haben oder in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig löslich sind.

Untersuchte Substanz	Zur Lösung angewendete Flüssigkeit	Concentration	Spec. Drehungsvermögen
Rohrzucker	Wasser	0,056	+ 66,9°
"	Alkohol 50 pC.	0,050	+ 66,4
Leichtes Cubebenöl *)	Rein		— 40,8
"	Alkohol (abs.)	0,061	— 41,6
"	Benzol	0,060	— 41,6
"	Chloroform	0,075	— 41,7
Cinchonin	Alkohol	0,006-0,008	+ 228
"	Chloroform	0,004-0,005	+ 212
Schwefelsaures Cinchonin ($2(C_{20}H_{24}N_2O) \cdot SH_2O_4 + 2H_2O$)	Wasser	0,014	+ 169
"	Alkohol	0,023	+ 191
"	Alkohol	0,055	+ 193
Salpetersaures Cinchonin ($C_{20}H_{24}N_2O, NHO_3 + \frac{1}{2}H_2O$)	Wasser	0,020	+ 154
"	Alkohol	0,022	+ 172
Chlorwasserstoffsäures Cinchonin	Wasser	0,016	+ 162
($C_{20}H_{24}N_2O, ClH + 2H_2O$)	Wasser	0,026	+ 158
"	Wasser	0,031	+ 156
Brucin	Alkohol 93 pC.	0,054	+ 175
(bei 100° C. getrocknet)	Alkohol	0,054	— 85
"	Chloroform	0,019	— 127
"	Chloroform	0,049	— 119
Podocarpinsäure **)	Alkohol	0,04	+ 136
$C_{17}H_{22}O_3$	Alkohol 93 pC.	0,09	+ 136
"	Aether	0,04	+ 130
"	Aether	0,07	+ 130
Podocarpinsaures Natrium	Wasser	0,046	+ 82
$C_{17}H_{21}NaO_3 + 8H_2O$	Wasser	0,064	+ 79
"	Wasser	0,138	+ 73
Phloridzin	Alkohol	0,09	+ 86
"	Alkohol	0,046	— 52
"	Holzgeist	0,039	— 52

*) Das Präparat war aus ungefähr 1 Liter rohen Cubebenöls, das ich der Freigebigkeit des Herrn Dr. J. E. de Vrij verdanke, durch fractionirte Destillation bereitet. Der Siedepunkt lag bei 221° C. Für das specifische Gewicht fand ich 0,856, also einen viel kleineren Werth, als Schmidt (Archiv der Pharmacie 1891, 1 bis 49). Durch Destillation im Vacuo lassen sich die beiden ätherischen Oele $C_{20}H_{42}$ besser trennen und das specifische Drehungsvermögen des also gewonnenen leichten Oels ist dann größer, als das des unter normalem Luftdruck gewonnenen. Obige Versuche sind mit unter letzterem Umstande destillirtem Oel vorgenommen.

**) Eine von mir entdeckte Harzsäure, welche gut krystallisirt und in alten Exemplaren von Podocarpus Cupressina gefunden wird.

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, dass in einigen Fällen die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens activer Substanzen, bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel, dasselbe Resultat giebt, dass aber in der Regel kleinere oder grössere Differenzen zwischen den beobachteten Werthen für das specifische Drehungsvermögen beobachtet werden und zwar bei derselben Temperatur und derselben Concentration.

Eine kleine Differenz finden wir bei Rohrzucker; dass diese nicht einem Beobachtungsfehler zugeschrieben werden kann, glaube ich bei der erreichbaren grossen Genauigkeit sicher stellen zu können. Sehr gross sind die Differenzen im specifischen Drehungsvermögen, welche bei Alkaloiden und ihren Verbindungen beobachtet werden; bei Brucin ist der Werth des specifischen Drehungsvermögens in einer alkoholischen Lösung fast anderthalbmal so gross, als in einer chloroformischen Lösung.

II. *Specifisches Drehungsvermögen einer activen Substanz bei Anwendung von Gemischen zweier inactiven Lösungsmittel.*

Ein Zufall veranlasste mich, zu untersuchen, wie das specifische Drehungsvermögen einer activen Substanz sich verhält, wenn diese in verschiedenen Gemischen zweier inactiven Flüssigkeiten gelöst wird.

Berücksichtigen wir den concreten Fall des Cinchonins, das in seiner rein alkoholischen Lösung ein specifisches Drehungsvermögen zeigt von $+ 228^{\circ}$ und in seiner rein chloroformischen Lösung von $+ 212^{\circ}$. Welchen Werth wird das specifische Drehungsvermögen erreichen, wenn das Cinchonin in verschiedenen Gemischen der beiden genannten Flüssigkeiten gelöst wird?

Jeder wird ohne Zweifel erwarten, dass dieser Werth zwischen den beiden Zahlen 212 und 228° liegen und desto

mehr sich der letzteren nähern wird, je reicher an Alkohol das Gemenge wird.

Dem ist jedoch in der Wirklichkeit nicht so, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, worin die specifischen Drehungsvermögen von Cinchonin für einige Gemische von Chloroform und Alkohol angegeben sind.

Nr.	Zusammensetzung der Lösungsmittel.					Specifisches Drehungsvermögen
1	100,00	CHCl ₃	+	0,00	C ₂ H ₅ O	+ 212,0°
2	99,66	"	+	0,34	"	216,3
3	98,74	"	+	1,26	"	226,4
4	94,48	"	+	5,52	"	236,6
5	86,95	"	+	13,05	"	237,0
6	82,26	"	+	17,74	"	234,7
7	65,00	"	+	35,00	"	229,5
8	44,29	"	+	55,71	"	226,6
9	27,54	"	+	72,46	"	227,6
10	17,02	"	+	82,98	"	227,8
11	0,00	"	+	100,00	"	228,0

Um eine klare Vorstellung von dem Einflusse zu bekommen, welcher von den beiden Bestandtheilen der Flüssigkeit auf das specifische Drehungsvermögen von Cinchonin ausgeübt wird, habe ich das Gesetz, nach welchem sich dieses mit der Zusammensetzung des Lösungsmittels verändert, graphisch dargestellt. In Fig. 1 sind als Ordinaten angenommen die Werthe von (α), vermindert mit einer dem Betrag von 210° entsprechenden Linienlänge. Die Abscissen (von links nach rechts gehend) stellen die Procente Chloroform vor, welche das Lösungsmittel enthält. Bei A giebt die Ordinate also das specifische Drehungsvermögen von in reinem Alkohol und bei B das von in reinem Chloroform gelöstem Cinchonin an.

Bei der Betrachtung der gezeichneten Curve stellen sich folgende merkwürdige Thatsachen heraus.

1) Man kann in einer alkoholischen Lösung von Cinchonin ungefähr die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen,

ohne daß dadurch ein erheblicher Einfluss auf das specifische Drehungsvermögen des Alkaloids ausgeübt wird. Wird dagegen bei einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur $\frac{1}{800}$ des Lösungsmittels durch Alkohol ersetzt, so wird schon eine Differenz von 4° in dem specifischen Drehungsvermögen hervorgebracht.

2) Das specifische Drehungsvermögen von Cinchonin erreicht ein Maximum bei der Lösung in einem Gemisch von 10 pC. Alkohol und 90 pC. Chloroform.

3) Man kann aus dem Einflusse, welchen zwei Flüssigkeiten jede für sich auf das specifische Drehungsvermögen einer activen Substanz ausüben, keinen Schlufs ziehen auf den Einfluss, welchen ein Gemenge beider darauf ausüben wird. Darum ist es bei Untersuchungen über das Drehungsvermögen geboten, stets so viel wie möglich die Lösungsmittel im reinen Zustande zu verwenden. Besonders mag hier hervorgehoben werden, daß man Weingeist nicht von willkürlicher Stärke zu nehmen hat, sondern entweder ganz absoluten Alkohol, oder bei vergleichenden Untersuchungen wenigstens einen Weingeist von constantem Wassergehalt benutzen soll. Denn auch bei Mischungen von Alkohol und Wasser wird man dergleichen specielle Einflüsse zu erwarten haben, wie sie oben bei Gemengen von Alkohol und Chloroform beobachtet wurden.

Es versteht sich, daß der Fall, den wir oben kennen gelernt, nicht bei allen Gemischen zweier Flüssigkeiten vorkommen wird, und daß das Gesetz, nach welchem das specifische Drehungsvermögen einer activen Substanz von der Zusammensetzung der Mischungen zweier Flüssigkeiten abhängt, durch Curven sehr verschiedener Form, vielleicht auch ausnahmsweise durch eine gerade Linie wird vorgestellt werden können.

Wir haben nur *einen einzigen* Fall studirt und können daraus nicht auf andere Fälle schliessen. Es wäre aber sehr interessant, diese Untersuchung auch auf andere active Substanzen und auf Mischungen sehr verschiedener Lösungsmittel auszudehnen.

III. *Versuch zur Erklärung der oben beschriebenen Erscheinungen.*

Biot erklärte den Einfluss der Concentration auf das specifische Drehungsvermögen activer Substanzen durch die Hypothese, dass sich bei der Auflösung dieser letzteren und bei weiterer Verdünnung der entstandenen Flüssigkeit gewisse moleculare Verbindungen der activen Substanz mit dem Lösungsmittel bilden würden. Je nachdem das Verhältniss zwischen beiden sich ändere, würden nach ihm andere Combinationen entstehen, und es liesse sich denken, dass das specifische Drehungsvermögen der activen Substanz durch die Verbindung mit dem Lösungsmittel vom Anfang an modificirt und bei weiterer Verdünnung (also bei Bildung neuer Combinationen) mehr und mehr geändert würde.

Als ich über das Ergebniss meiner oben beschriebenen Versuche nachdachte, kam es mir nicht unmöglich vor, die Idee, welche dieser Hypothese zu Grunde liegt, nämlich *Bildung gewisser molecularer Verbindungen und Aenderung des specifischen Drehungsvermögens in Folge davon*, auch zur Erklärung der von mir beobachteten Thatsachen anzuwenden.

Eine active Substanz wird von verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Intensität angezogen, und dadurch wird nach der Ansicht vieler Chemiker und Physiker die verschiedene Löslichkeit bedingt. Je nachdem eine Flüssigkeit im Stande ist, mehr von einer activen Substanz aufzunehmen, wird sie auch innigere moleculare Combinationen damit bilden können und folglich in einer gewissen Richtung stärker modi-

ficirend auf das specifische Drehungsvermögen derselben wirken.

Im Einklang damit sieht man auch wirklich, daß die größeren Zahlen in der auf Seite 69 mitgetheilten Tabelle für dieselbe Substanz zu *den* Lösungsmitteln gehören, worin sie besser löslich sind. So z. B. löst sich Zucker leichter in Wasser als in Alkohol von 50 pC.; Cinchonin leichter in Alkohol als in Chloroform; schwefelsaures, salpetersaures und chlorwasserstoffsäures Cinchonin, auch podocarpinsaures Natrium besser in Alkohol als in Wasser; Brucin viel leichter in Chloroform als in Alkohol u. s. w. Analog damit wird gewöhnlich (nicht immer) das specifische Drehungsvermögen einer activen Substanz bei Zunahme der lösenden Flüssigkeit größer; und ich will es dahin gestellt lassen, ob die Ausnahmen von dieser Regel sich nicht auf befriedigende Weise erklären ließen (z. B. bei Salzen durch Dissociation in der Flüssigkeit u. s. w.).

Ein sehr interessanter Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme ist der unverkennbare Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Cinchonin in Gemischen von Alkohol und Chloroform und dem specifischen Drehungsvermögen des Alkaloids in diesen Flüssigkeiten. Ist die gemachte Hypothese begründet, so muß die sonderbare Erscheinung, daß das specifische Drehungsvermögen des Cinchonins in gewissen Gemischen von Chloroform und Alkohol einen größeren Werth hat, als in einer rein alkoholischen oder chloroformischen Lösung, seinen Grund darin haben, daß das Alkaloid in diesen Gemischen löslicher ist, als in einem der beiden Bestandtheile.

Um hierüber ins Reine zu kommen, habe ich die Löslichkeit von Cinchonin in verschiedenen Gemischen der beiden Lösungsmittel bestimmt und dabei die in folgender Tabelle verzeichneten Resultate erhalten.

Nr.	Zusammensetzung des Lösungsmittels					Menge der aufgelösten Substanz in Procenten (Gewicht des Lösungsmittels = 100)
1.	100,0	C ₂ H ₅ O	+	0,0	CHCl ₃	0,77
2.	90,9	"	+	9,1	"	0,94
3.	77,6	"	+	22,4	"	1,27
4.	64,9	"	+	35,1	"	1,88
5.	47,7	"	+	52,3	"	3,30
6.	34,9	"	+	65,1	"	4,84
7.	27,4	"	+	72,6	"	5,67
8.	22,8	"	+	77,2	"	5,88
9.	18,2	"	+	81,8	"	5,81
10.	7,8	"	+	92,2	"	4,14
11.	1,9	"	+	98,1	"	1,30
12.	0,0	"	+	100,0	"	0,28

Mit Hülfe dieser Data ist in Fig. 2 die Löslichkeitscurve von Cinchonin für Gemische von Chloroform und Alkohol gezeichnet. Als Abscissen sind, wie in Fig. 1 angenommen, die in dem Lösungsmittel enthaltenen Procente Chloroform und als Ordinaten die gelösten Procente Cinchonin.

Aus der Figur erhellt :

1) Dafs Cinchonin weniger löslich ist in Chloroform als in Alkohol; dafs aber verschiedene Gemische der beiden Flüssigkeiten bestehen, worin das Alkaloid sich viel leichter löst, als in einem der Bestandtheile.

2) Dafs wenn man bei den beiden Nullpunkten anfängt, bei steigender Menge Chloroform die Löslichkeit viel weniger schnell zunimmt, als bei steigender Menge Alkohol.

3) Dafs Cinchonin am meisten löslich ist in einem Gemische von 20 pC. Alkohol und 80 pC. Chloroform.

Wir finden bei Vergleichung der beiden in Fig. 1 und 2 gezeichneten Curven unsere Annahme also in der Hauptsache bestätigt. Ich kann jedoch nicht umhin, auf folgende Punkte aufmerksam zu machen :

1) Dafs das Maximum des specifischen Drehungsvermögens und das der Löslichkeit *nicht* zusammenfallen.

2) Dafs bei Zufügung von Chloroform zu einer alkoholischen Lösung von Cinchonin wohl sogleich die Löslichkeit, aber *nicht* sogleich das specifische Drehungsvermögen merkbar geändert wird.

Vor der Hand wird es wohl nicht möglich sein, diese Abweichungen von dem a priori Erwarteten zu erklären. Vielleicht findet bei der Mischung von Chloroform und Alkohol etwas dergleichen statt, wie es von Dupré und Page bei Gemischen von Alkohol und Wasser beobachtet ist, nämlich dafs die specifische Wärme einiger Gemische gröfser ist als die der einzelnen Bestandtheile; und vielleicht übt dieser Umstand einen speciellen Einfluss auf das specifische Drehungsvermögen der activen Substanz aus.

Nachschrift.

Nachdem die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche in einer in holländischer Sprache verfafsten Abhandlung *) veröffentlicht waren, sind vor Kurzem von Dr. J. L. Hoorweg in Utrecht einige Versuche über denselben Gegenstand angestellt worden, deren Resultate im Allgemeinen die meinen bestätigen. Hoorweg hat bisher nur mit Strychnin und essigsaurem Morphin experimentirt und dabei, bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel, verschiedene Werthe für das specifische Drehungsvermögen bekommen, wie sich aus folgenden Tabellen ansehen läfst :

Strychnin.

Lösungsmittel	Concentration (s)	Specifisches Drehungs- vermögen
Alkohol (0,865)	0,0091	— 128
Chloroform	0,04	— 130
„	0,0225	— 137,7
„	0,015	— 140,7
Amylalkohol	0,0053	— 235
Mischung von 51,54 CHCl_3 u. 20,56 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	—	— 123

*) Maandblad voor Natuurwetenschappen, 3. Jahrgang, Nr. 1, S. 12.

Essigsaures Morphin.

Lösungsmittel	Concentration (s)	Specifisches Drehungs- vermögen
Absoluter Alkohol	0,012	— 100,4
Alkohol von 0,865	0,0097	— 98,9
Wasser	0,025	— 77
„	0,00996	— 72

Merkwürdig ist der grofse Unterschied zwischen dem specifischen Drehungsvermögen des Strychnins in der alkoholischen und amylalkoholischen Lösung (128° und 237°).

Diese letzteren Zahlen sind im Widerspruch mit der von mir gemachten Hypothese, dafs das specifische Drehungsvermögen gröfser sein mufs, je nachdem das Lösungsmittel mehr von der activen Substanz aufnehmen kann. Hier sehen wir gerade das Gegentheil, und ich kann, einer solchen Thatsache gegenüber, die von mir gemachte Annahme nicht aufrecht erhalten.

Ich stimme übrigens Hoorweg gern bei, wenn er sagt: „dafs nach den von uns angestellten Versuchen der Begriff eines *specifischen* Drehungsvermögens kaum noch einen rationellen Grund hat, und dafs auch dadurch das sogenannte moleculare Drehungsvermögen (specifisches Drehungsvermögen bezogen auf 1 Molecul) viel von seiner Bedeutung verliert.“ Auch ich bin der Meinung, dafs die theoretischen Speculationen, welche von einigen Chemikern über den Zusammenhang der specifischen Drehungsvermögen verschiedener chemisch ähnlicher Substanzen veröffentlicht sind, bei der Veränderlichkeit der Drehungsconstante (!?) unter dem Einflusse verschiedener Umstände einen sehr zweifelhaften Werth haben. Dabei lasse ich noch gänzlich aufser Betracht, dafs man dabei oft den bei Chemikern nicht seltenen Fehler begangen hat, aus einigen Zahlen Gesetze abzuleiten nach einer Methode, welcher jeder wissenschaftliche Grund fehlt.

II. Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alkoholgehalts;

von *Demselben*.

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich gezeigt, daß die Löslichkeit von Cinchonin in reinem Chloroform viel geringer ist, als in einem Gemisch von viel Chloroform und wenig Alkohol; die hierauf bezüglichen Differenzen sind selbst so groß, daß man in der Löslichkeitsbestimmung ein einfaches und leichtes Mittel hat, einen Alkoholgehalt in käuflichem Chloroform quantitativ zu bestimmen.

Das hierzu dienende Cinchonin bereitet man sich am Besten durch Niederschlagen einer schwach weingeistigen Lösung eines reinen Cinchoninsalzes mit Ammoniak. So hat man ein sehr lockeres Haufwerk von mikroskopischen Kristallen, welche sich relativ schnell in der zu untersuchenden Flüssigkeit lösen.

Man bringt in einen Glaskolben etwa 10 bis 15 Grm. des Chloroforms, schüttet dazu einen Ueberschuß des trockenen und reinen Alkaloids, läßt das Gefäß eine Stunde unter öfterem Umschütteln in einem Wasserbade von 17° C., filtrirt dann die Flüssigkeit in einen Kolben ab, wobei man Sorge trägt, den Trichter durch eine Glasplatte bedeckt zu halten.

Von dem Filtrat mißt man mit einer vorher sorgfältig calibrierten Pipette 5 CC. ab, bringt den Inhalt in eine kleine Schale und bestimmt den Rückstand. Umstehend gebe ich das Gewicht desselben bei verschiedenen Procentgehalten an Alkohol an.

Alkoholgehalt des Chloroforms in Ge- wichtsprocenten	Rückstand für 5 CC. der Lösung, bei 17° C. gemessen	Differenz
0 pC. C_2H_6O	21 Milligramme	
1 " "	67 "	46
2 " "	111 "	44
3 " "	152 "	41
4 " "	190 "	38
5 " "	226 "	36
6 " "	260 "	34
7 " "	290 "	30
8 " "	318 "	28
9 " "	343 "	25
10 " "	366 "	23

Obige Zahlen sind durch directe Versuche bestimmt, und dabei ist also die Contraction, welche bei Vermischung von Alkohol und Chloroform stattfindet, in Betracht gezogen.

Zur leichteren Uebersicht theile ich jetzt mit, wieviel Cinchonin von einem bestimmten *Gewicht* der Mischung gelöst wird.

Alkoholgehalt des Chloroforms in Ge- wichtsprocenten	Gelöstes Cinchonin in Gewichtsprocenten (bei 17° C.); Gewicht des Lösungsmittels = 100	Differenz
0 pC. C_2H_6O	0,28	62
1 " "	0,90	56
2 " "	1,46	53
3 " "	1,99	50
4 " "	2,49	47
5 " "	2,96	43
6 " "	3,39	40
7 " "	3,79	36
8 " "	4,15	33
9 " "	4,48	28
10 " "	4,76	

III. Ueber die Zusammensetzung des flüchtigen Oels aus den Früchten von *Pastinaca sativa* L.;von *J. J. van Renesse*.

Es ist für die Wissenschaft ohne Zweifel von Interesse, die Quellen normaler Verbindungen aus der Fettsäurereihe kennen zu lernen.

Die letzten Arbeiten Zincke's über die Zusammensetzung des ätherischen Oels aus den Früchten von *Heracleum spondylium*, und die von Franchimont und Zincke über die von *Heracleum giganteum* haben gezeigt, daß hier Fettsäureäther des normalen Octyl- und Hexylalkohols vorliegen.

Diese Versuche haben mich veranlaßt, für eine Inauguraldissertation eine ähnliche Arbeit zu unternehmen und zum Gegenstand meiner Untersuchungen das ätherische Oel aus den Früchten von *Pastinaca sativa* zu wählen.

Der Geruch dieser Früchte, sehr übereinstimmend mit dem von *Heracleum giganteum*, liefs vermuthen, daß auch hier ein oder mehrere zusammengesetzte Aetherarten vorhanden sein müßten. Die Früchte dieser bei uns sehr häufig vorkommenden Umbellifere wurden nach der Reife gesammelt; ungefähr 45 Kilo derselben wurden mit Wasser destillirt. Das so erhaltene Oel war ein farbloses wasserhelles Liquidum von nicht unangenehmem Geruch, gewürzhaftem Geschmack und reagirte völlig neutral. Mit Kaliumbisulfit geschüttelt entstand keine Spur einer krystallinischen Verbindung. Das spec. Gewicht war bei 17,5° C. 0,8612.

Um zu entscheiden, ob ein oder mehrere constant siedende Producte sich würden trennen lassen, wurde das Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Nach mehrfacher Fractionirung ging der größte Theil zwischen 244 und 245°

über. Von da an stieg das Thermometer rasch bis 295° , während nach erneutem Fractioniren der niedrigen Portionen sich der Hauptbestandtheil beträchtlich vermehrte.

Außer diesem Hauptbestandtheil wurden nur sehr wenige Cubikeentimeter niedriger und höher siedender Verbindungen erhalten.

Das spec. Gewicht der Hauptmasse war :

bei 0° C.	bei 15° C.	bei 30° C.
0,8752	0,8692	0,8575.

- I. 0,1625 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4338 CO_2 und 0,181 H_2O .
 II. 0,309 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,814 CO_2 und 0,3348 H_2O .

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_6	72	71,61	71,84
H_{12}	12	12,16	12,03
O	16	—	—
	100.		

Da ein vorläufiger Versuch die Verbindung als einen zur Fettsäurereihe gehörigen zusammengesetzten Aether charakterisirt hatte, so folgt für die rohe Formel derselben $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ein kleiner Theil der Flüssigkeit wurde mit concentrirter alkoholischer Kalilösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben bis zur vollendeten Reaction auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem der Alkohol abdestillirt und das Ganze mit viel Wasser gemischt war, trennte es sich in zwei Schichten.

Die obere ölige Schicht, von der unteren geschieden, mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen, über Aetzbaryt getrocknet, ging vollständig zwischen 190 und 192 über und erwies sich bei der Analyse als aus Octylalkohol bestehend.

Die untere Schicht, zur Trockne verdampft, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, zeigte

Oeltropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, die in hohem Mafse einen Buttersäuregeruch ausstießen.

Den Octylalkohol, $C_8H_{18}O$, fand ich völlig identisch mit dem von Zincke *) beschriebenen. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem aromatischem Geruch, welcher unter 756,2 MM. Druck (auf 0° reducirt) bei 196 bis 197° siedet. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.)

0,2554 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6894 CO_2 und 0,3263 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	78,84	78,61
H_{18}	18	13,85	14,17
O	16	12,31	—
	130	100,00.	

Der übrig gebliebene Theil der bei 244 bis 245° siedenden Flüssigkeit wurde nun auf die angegebene Weise verseift, die wässerige kalihaltende Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschufs von Schwefelsäure gemischt, mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Das stark saure Destillat wurde in zwei Theile getrennt; der eine wurde mit Natriumcarbonat, der andere mit Kalkspath neutralisirt.

Das Natriumsalz mit Silbernitrat zersetzt bildete einen weissen Niederschlag, welcher aus heifsem Wasser umkrystallisirt schöne nadelförmige Krystalle lieferte. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben sie bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,4411 Grm. Substanz gaben 0,2444 Ag.

II. 0,3752 Grm. Substanz gaben 0,2061 Ag.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ag	55,38	55,40	55,46
$C_4H_7O_2$	44,62	—	—
	100,00.		

*) Diese Annalen 153, 3.

0,3404 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd
0,305 CO₂ und 0,1124 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₄	48	24,63	24,44
H ₇	7	3,58	3,67
Ag	108	—	—
O ₂	32	—	—

Die Silberbestimmung im Platinschiffchen ging verloren.

Der übrig gebliebene Theil des Natriumsalzes wurde, in
möglichst wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt,
die ölige Schicht abgehoben, rectificirt, mit Phosphorsäure-
anhydrid entwässert und so rein erhalten.

Diese so gereinigte Substanz ging vollständig bei 163°
über.

Der Siedepunkt erwies sich bei 767,4 MM. Druck (auf
0° reducirt) zwischen 164 und 165°. (Thermometer ganz im
Dampf.)

Dafs hier normale und nicht Isobuttersäure den Gegen-
stand der Untersuchung ausmachte, erwies sich aus dem hohen
Siedepunkt und wurde durch das Verhalten des Calciumsalzes
bei Temperaturerhöhung völlig bestätigt.

Dieses bildete sternförmig gruppirte Krystalle, deren bei
gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässerige Lösung bei ge-
ringer Erwärmung zu einem Krystallbrei erstarrte. Die nie-
drigeren und höheren Fractionen des Pastinacaöls bieten wenig
Interesse dar, weil deren Menge zu gering war, um aus den-
selben durch mehrfaches Fractioniren reine Producte zu erhal-
ten. Nur hat sich erwiesen, dafs sie zusammengesetzte Aether
eines Alkohols waren; die abgeschiedenen Säuren verhielten
sich wie Gemenge von Buttersäure mit Fettsäuren von nie-
drigerem und höherem Kohlenstoffgehalt.

Der Alkohol ging wieder vollständig bei 190 bis 192°
über.

84 *R. enesse, Zusammensetzung des flüchtigen Oels*

0,2222 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd
0,6014 CO₂ und 0,2774 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	73,84	73,81
H ₁₆	18	13,85	13,86
O	16	12,31	—
	130	100,00.	

Das Natriumsalz der Fettsäuren der niedrigst siedenden Portionen wurde mit Silbernitrat fractionirt präcipitirt, die Niederschläge wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließpapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

	Quantität Silbersalz	Quantität Silber	In Pro- centen
I. Niederschlag.	0,4685	0,2633	56,20
II. „	0,5285	0,3006	56,87
III. „	0,3204	0,1884	58,80.

Diese Zahlen weisen auf ein Gemenge von Buttersäure und Propionsäure hin. Die höher siedenden Portionen lieferten zwei Silberniederschläge, welche ich in folgender Weise zusammengesetzt fand:

- I. 0,5415 Grm. Silbersalz gaben 0,2721 Ag.
- II. 0,5324 Grm. Silbersalz gaben 0,2833 Ag.

Gefunden

50,24

53,21.

Derivate des Octylalkohols.

Unter die Derivate des Octylalkohols, deren Eigenschaften noch nicht bekannt sind, gehören die Amine. Diese Körper kennen zu lernen schien mir wegen ihres hohen Kohlenstoffgehalts von Interesse. Leider war das Material, das mir noch zu Gebote stand, nicht ausreichend zu einer ausführlichen Untersuchung und ich habe mich also mit einigen vorläufigen Mittheilungen begnügen müssen. Später komme ich auf

diesen Gegenstand zurück, wenn ich wieder im Besitz einer neuen Quantität Octylalkohol aus den Früchten dieses Jahres sein werde. Die Darstellung der Amine geschah durch Einwirkung alkoholischer Ammoniaklösung auf Octyljodid.

Das Gemisch wurde in Röhren eingeschmolzen und auf dem Wasserbade erwärmt. Im Anfang zeigten sich zwei Schichten; nach einigen Stunden bildete sich hieraus eine homogene Flüssigkeit.

Nachdem letztere während 12 Stunden bei 100° erwärmt gewesen war, wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt genau mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der Rückstand, mehrmals mit absolutem Alkohol behandelt, liefs eine grofse Quantität Chlorammonium zurück, indem die Chlorwasserstoffsalze der Amine sich lösten.

Durch Destillation auf dem Wasserbade wurde der Alkohol entfernt; der Rückstand wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von Aetzkali der Destillation unterworfen.

Diefs war eine höchst unangenehme Operation, denn die freien Basen zeigten sich als eine ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit und gingen sehr schwierig mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat blieb einige Zeit im Scheidetrichter stehen. Nach einigen Stunden war das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Diese krystallinische Substanz, welche ich im Anfang für ein Gemenge der drei Amine hielt, schmolz leicht und wurde rectificirt. Das Thermometer stieg sehr rasch bis auf 180°, von da an mit abwechselnder Schnelligkeit bis auf 350°.

Vier Fractionen wurden gesammelt. Die erste war unter 180° überdestillirt, die zweite zwischen 180 und 185°, eine

dritte von da an bis 220° und die vierte oberhalb dieser Temperatur *).

Jede dieser Fractionen wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die Rückstände waren weifs, krystallinisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung der niedrigsten Portion mit Platinchlorid gemischt lieferte einen gelblichen Niederschlag, welcher bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Alkohol schwer löslich war. Bei gelinder Erwärmung löste er sich gänzlich in Alkohol und krystallisirte nach einiger Zeit in prächtig gelben Blättchen, deren Zusammensetzung mit dem Platindoppelsalz des Chlorwasserstoffsäure-Octylamins übereinstimmte.

0,6626 Grm. Salz hinterliessen 0,1939 Pt.

	Berechnet	Gefunden
$(C_8H_{17}NH_2HCl)_2PtCl_4$	29,55	29,26.

Die Fractionen 180 bis 185° und 185 bis 220° auf ähnliche Weise behandelt lieferten dieselbe krystallinische Verbindung, welche in der Zusammensetzung mit der vorigen übereinstimmte.

I. 0,3623 Grm. Salz hinterliessen 0,1067 Pt.

II. 0,3265 Grm. Salz hinterliessen 0,0964 Pt.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	29,55	I.	II.
		29,45	29,52.

Das Platindoppelsalz des chlorwasserstoffsäuren Salzes der Portion, welche oberhalb 220° übergegangen war, hatte ein ganz anderes Aussehen. Seine Farbe war schmutzig gelb; aus Alkohol krystallisirte es in der Form von kleinen schup-pigen Krystallen. Seine Zusammensetzung stimmte mit der

*) Ich reservire mir, die Temperaturangaben näher zu corrigiren, wenn ich mehr Material gesammelt haben werde.

des Platindoppelsalzes des chlorwasserstoffsäuren Dioctylamins überein.

0,0994 Grm. Salz gaben 0,0257 Pt.

	Berechnet	Gefunden
$[(C_8H_{17})_2NH \cdot HCl]_2PtCl_4$	25,28	25,85.

Ich habe oben, als ich die Bereitung dieser Amine beschrieb, bemerkt, daß das Gemisch, nachdem es der Destillation mit Wasser unterworfen war, zu einer krystallinischen Substanz erstarrt war. Im Anfang meinte ich, daß es eine Eigenschaft dieser Körper sei, aber später stellte sich heraus, daß das Octylamin sich mit einem Molecul Wasser zu einem Hydrat verbindet.

Ein wenig der Fraction 180 bis 185° mit Wasser befeuchtet bildet sofort eine feste weiße krystallinische Substanz, welche sich an der Luft nicht verändert.

Ein Tropfen des Octylamins, von feuchter Luft berührt, krystallisirt sofort. Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, weil bis jetzt keine ähnliche moleculare Verbindung bekannt ist.

Wohl erwähnen Lieben und Rossi *), daß das Butylamin an feuchter Luft weiße Nebel bildet; die Beweise aber für die Bildung eines Hydrats fehlten bis jetzt.

Ich beabsichtige, in einer späteren Abhandlung die Beweise zu liefern, daß das Octylamin sich nur mit einem Molecul Wasser verbindet.

Diese Arbeiten sind im Laboratorium des Herrn Prof. Oudemans, dem ich nicht unterlassen kann hiermit meinen verbindlichsten Dank für seine geschätzte Hülfe auszusprechen, ausgeführt worden.

*) Diese Annalen 158, 74.

Ueber die Synthese des Coniins;

von *Hugo Schiff*.

Zweite Abhandlung.

(Eingelaufen den 21. November 1872.)

In der in diesen Annalen **157**, 352 mitgetheilten ersten Abhandlung habe ich dargethan, daß unter den Producten der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf normalen Butyraldehyd sich zwei sauerstoffhaltige basische Körper nachweisen lassen, welche als Anhydramide des Butyraldehyds aufzufassen sind :



Dibutyraldin.

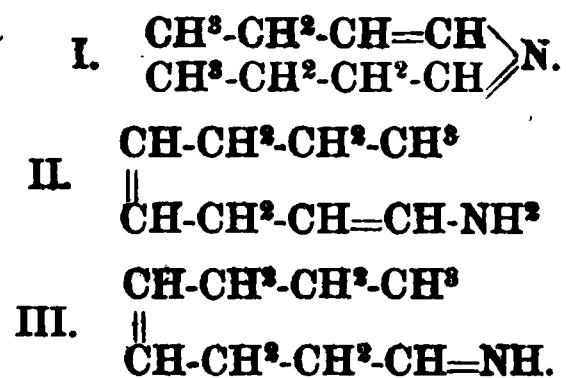


Tetrabutyraldin.

Diese Basen können unter geeigneten Verhältnissen die Elemente von 1 Mol. Wasser verlieren und verwandeln sich dann in flüchtige sauerstofffreie Basen. Die in dieser Weise aus dem Dibutyraldin gewonnene Base zeigt die Zusammensetzung und die hauptsächlichsten Eigenschaften des natürlichen Coniins, namentlich auch die charakteristischen physiologischen Wirkungen. Ich hatte das künstliche Coniin als Chloroplatinat analysirt. Die geringe mir damals zu Gebote stehende Menge erlaubte mir ein eingehenderes Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht, wie es auch damals unentschieden bleiben mußte, ob einige untergeordnete Differenzen in den Reactionen auf Unreinheit des Materials oder auf einer feineren Isomerie beruhen.

Eine Entscheidung dieser letzteren Frage ist in der Zwischenzeit durch eine Mittheilung von Grünzweig (diese Annalen **162**, 217) in sehr erfreulicher Weise gefördert worden, welcher nachwies, daß bei der Oxydation des natür-

lichen Coniins sich *normale* Buttersäure bilde. Eine Isomerie der Aldehydresidua ist also hierdurch ausgeschlossen; aber es bleibt noch die Frage offen, ob nicht Rückstände von normalem Butyraldehyd mit dem Stickstoff in verschiedener Weise verkettet sein könnten. Ich habe diesen Gegenstand in der ersten Abhandlung bereits ausführlicher erörtert und für drei Coniine aus normalem Aldehyd die folgenden Formeln entwickelt :



Formel III. muß nach den Untersuchungen von Wertheim dem natürlichen Coniin zukommen, welches noch ein vertretbares Wasserstoffatom enthält. Für die Discussion der Constitution des künstlichen Coniins war ebenfalls das damals zu Gebote stehende Material unzureichend.

Zur Lösung der noch offenen Fragen mußte das Material in etwas größerer Menge dargestellt werden und zu diesem Zwecke hat sich Dr. Guareschi im Sommer 1871 mit anerkennenswerther Bereitwilligkeit der Arbeit unterzogen, mehrere Kilogramme eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk in Portionen von je 10 Grm. der trockenen Destillation und dann das Rohproduct einer systematischen Fractionirung zu unterwerfen.

Gegen 300 Grm. Butyraldehyd, zwischen 70 und 80° siedend, wurden im 5 bis 6 fachen Volum alkoholischen Ammoniaks gelöst und während der Monate Juni bis October an einem Orte gelassen, welcher während des größten Theils des Tages dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war. Die Temperatur des Gemenges wechselte so zwischen 25 und 55°. Es hatte zuletzt eine intensiv gelbe Farbe angenommen und ent-

hielt noch einen reichlichen Ueberschufs an Ammoniak. Dieses sowie der Weingeist und der nicht umgewandelte Butyraldehyd wurden durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit anfang dickflüssig zu werden. Die Trennung des Gemenges von Butyraldinen mittelst Platinchlorid und die trockene Destillation des Platinsalzes zur Gewinnung der sauerstofffreien Basen hatte sich im vorigen Jahre als sehr umständlich erwiesen und ausserdem eine geringe Ausbeute ergeben. Nachdem mir ein Vorversuch gezeigt hatte, dafs die Butyraldine durch Ueberhitzen zersetzt werden können, erhitzte ich die ganze Masse, in einer geringen Menge Weingeist gelöst, während zwölf Stunden in einem Bronzedigestor auf 130 bis 150° und trieb dann die flüchtigen Antheile in einem Dampfströme über. Sobald nur noch wenig überging wurde die Masse von Neuem mittelst etwas Weingeist in den Digestor gespült und nun auf 160 bis 180°, zuletzt sogar bis gegen 200° erhitzt und wiederum im Dampfströme destillirt. Der nun nur noch ein Viertel der ursprünglichen Masse betragende Rückstand wurde von Neuem in einer starken Glasbirne auf gegen 200° erhitzt. Das Gefäfs gab indessen dem Drucke des Ammoniaks und des Wasserdampfs nach und diese Portion ging leider in einer heftigen Explosion zu Grunde.

Die Basen sind in Wasser etwas löslich und es mufste daher bei der Destillation im Dampfströme eine zu grofse Wassermenge vermieden werden. Zu diesem Zwecke wurde das Destillat in einer kleinen Florentiner Flasche mit beweglichem Hals aufgefangen; die zeitweilig abgezogene wässerige Schicht liefs man mittelst eines zur Spitze ausgezogenen Tropfapparats in das den Dampf liefernde Gefäfs eintropfen, so dafs das Sieden keine Unterbrechung erlitt. Von den gesammelten Wassern destillirte man zuletzt etwa den sechsten Theil ab, mit welchem fast alle gelösten flüchtigen Producte

übergängen. Diese Portion wurde mit Salzsäure übersättigt und diente, um die basischen Antheile des Hauptproducts der Destillation von den reichlich vorhandenen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Die salzsaure Lösung wurde mit etwas Aether geschüttelt, um die gelösten Kohlenwasserstoffe zu entfernen, dann durch Kalilauge die basischen Antheile abgeschieden und durch Aether vollkommen von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Der Rückstand der Aetherlösung wurde durch Kalistücke getrocknet und einer systematischen Fractionirung in einem Wasserstoffstrome unterworfen. Bei diesen Operationen verräth sich der in Lösung befindliche Körper durch den betäubenden Geruch, welcher einen ziemlich grossen Saal anfüllte und mir mehrmals Anfälle von Schwindel und Blutcongestionem hervorrief, so dafs ich mehrmals genöthigt war, die betreffenden Arbeiten auf einige Zeit zu unterbrechen.

Bei den ersten Destillationen geht unterhalb 160° nur sehr wenig über, meist anhängender Aether, welcher eine geringe Menge basischer Substanzen gelöst enthält. Oberhalb 220° (Thermometer im Dampf) bleibt nur noch eine kleine Menge Harz in dem Destillationsgefäfs. Allmählig gruppiren sich die Hauptantheile um 160 bis 175° und um 200 bis 215° , während von 180 bis 200° sich nur eine unbedeutende Menge Mischproduct ansammelt.

Der Antheil 160 bis 175° siedet zum gröfsten Theil zwischen 167 und 170° bei dreimaliger Destillation, wobei jedesmal von Neuem mit Kali getrocknet wurde. Der zwischen 170 und 175° übergehende Antheil verhält sich übrigens kaum verschieden von dem Destillat 167 bis 170° . Für die Analyse wurde die Gesamtausbeute von 24 Grm. in drei Portionen zerlegt :

- | | | | |
|------|-----------------------------|-------|-----------|
| I. | von 165 bis 168° | . . . | 4 Grm. |
| II. | von 168 bis 170° | . . . | 14 Grm. |
| III. | von 170 bis 175° | . . . | 5 Grm. |

Jede dieser Portionen ergab die Zusammensetzung des Coniins :

	$C^8H^{15}N$	I.	II.	III.
C	76,8	76,6	76,9	77,05
H	12,0	12,3	12,1	11,9
N	11,2	—	—	—
	<hr/> 100,0.			

Was die chemischen Reactionen dieses künstlichen Coniins betrifft, so sind sie im Allgemeinen diejenigen der natürlichen Base. Ich habe darüber bereits in meiner ersten Abhandlung berichtet und ich kann nur hinzufügen, daß die mir jetzt zu Gebote stehende etwas gröfsere Menge dieselben Reactionen gab, wie die geringe Menge, welche ich im vergangenen Jahre in Händen hatte.

Die künstlich dargestellte Base verhält sich gegen die Chloride von Quecksilber, Gold, Zinn, Platin und Eisen gegen Chlorwasser, Jodlösung, jodirtes Jodkalium, Kupfersulfat, Silbernitrat, Gerbsäure, Pikrinsäure und ammoniakalische Phosphormolybdänsäure im Allgemeinen wie das natürliche Coniin. Ich hebe indessen besonders hervor, daß die kleinen Differenzen im Verhalten zu Salzsäure, Silbernitrat und Goldchlorid, auf welche ich in der ersten Abhandlung aufmerksam machte, insofern eine gröfsere Wichtigkeit erlangen, als sie sich ganz constant zeigen und also nicht als auf einer Unreinheit der Substanz beruhend betrachtet werden können.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Basen wurden einer genaueren Vergleichung unterzogen und auch hier haben sich einige kleine Differenzen gefunden. — Für den *Siedepunkt* der künstlichen Base nehme ich die Temperatur 168 bis 170°, bei welcher die grösste Menge überging. Dieser Siedepunkt ist für den kälteren Antheil des Quecksilberfadens corrigirt und versteht sich für 759 MM. Druck. Für mehrmals im Wasserstoffstrom destillirtes natürliches Coniin fand sich unter gleichen Verhältnissen 168°. Blyth giebt den Siedepunkt

168 bis 171° ohne weitere Angabe. Die zuverlässigste Angabe ist wohl diejenige von Wertheim, 163,5° bei 739 MM. (diese Annalen **123**, 157), weil sie mit einer größeren Menge reiner Substanz erhalten wurde. Diese Angabe ist uncorrectirt; mit Correction für Quecksilberfaden und Luftdruck wird sie sich ebenfalls in der Nähe von 168° bewegen. Der Siedepunkt der künstlichen Base ist also von demjenigen der natürlichen nicht wesentlich verschieden.

Bei den *Dichtigkeitsbestimmungen* habe ich die folgenden Werthe gefunden :

	Natürliche Base	Künstliche Base
bei 0°	0,886	0,913
bei 15°	0,878	0,899
bei 90°	0,811	0,842.

Nach den zwei ersten Destillationen fand ich für die Hauptportion 0,893 bis 0,895 bei 15°. — Eine Bestimmung des specifischen Gewichts des Wertheim'schen Coniins habe ich nicht auffinden können. In der Literatur findet sich 0,878 Blyth und 0,89 Geiger, ohne Temperaturangabe. Jedenfalls hat das künstliche Coniin ein etwas höheres specifisches Gewicht, als das natürliche.

Bezüglich des *Ausdehnungscoëfficienten* beider habe ich Vergleichsbestimmungen in einem Kopp'schen Dilatometer gemacht. Von der natürlichen Base dehnten sich 824 Volume bei 0° auf 899 Volume bei 90° aus, was einer Dilatation auf 1,091 entspricht.

Von der künstlichen Base gaben 838 Volume bei 0° 909 Volume bei 90°, entsprechend einer Dilatation auf 1,084. Die Bestimmungen sind unter gleichen äußeren Verhältnissen ausgeführt, haben aber keinen absoluten, sondern nur relativen Vergleichswerth, da die Glasausdehnung nicht bestimmt wurde. Die natürliche Base ist zwischen 0 und 90° etwas dilatabeler als die künstliche.

Beide Basen sind in Weingeist und Aether in jedem Verhältniss löslich. Gegen Wasser zeigen sie ein etwas verschiedenes Verhalten. Erwärmt man eine gesättigte Lösung der natürlichen Base auf 60° , so wird sie fast milchweiss, während unter gleichen Verhältnissen die Lösung der künstlichen Base weniger ausscheidet und daher etwas weniger stark getrübt erscheint. Andererseits nimmt bei gleichen Volumen die künstliche Base weniger Wasser auf als die natürliche.

Das frisch bereitete käufliche Coniin ist im Geruch etwas verschieden von dem künstlichen. Es scheint dies auf Beimengung einer geringen Quantität eines in der Pflanze befindlichen flüchtigen Oels zu beruhen. Das mehrmals über Kalistücke rectificirte natürliche Coniin ist im Geruch dem künstlichen schon viel ähnlicher. Fast kein Unterschied im Geruch zeigt sich zwischen der künstlichen Base und älteren, etwas verharzten Präparaten der natürlichen Base. Im Geschmack ist kein Unterschied.

Ein scharf ausgesprochener Unterschied zwischen beiden Basen zeigt sich bezüglich des *Drehungsvermögens*. Dasselbe fehlt der künstlichen Base gänzlich, während die natürliche ein ziemlich starkes besitzt. Mittels des Wild'schen Strobometers habe ich das Drehungsvermögen der natürlichen Base für eine Schichtendicke von 100 MM. und für den gelben Strahl auf $15,6^{\circ}$ nach rechts bestimmt.

Bezüglich der physiologischen Wirkung hat mein Bruder wiederholt Versuche an Fröschen und einige an Katzen und Hunden angestellt. Die Versuche bezüglich der Nervenreizbarkeit gaben Resultate, die von den mit natürlichem Coniin erhaltenen nicht verschieden waren. Größere Thiere, denen eine kleine Menge unter die Bauchdecke gebracht wurde, zeigten nach wenigen Minuten die charakteristischen Vergiftungssymptome.

Neben den unbedeutenden Differenzen in den chemischen Reactionen finden wir also noch einzelne kleine Unterschiede im specifischen Gewicht, in dem Ausdehnungsvermögen, in der Löslichkeit in Wasser und einen grossen im Drehungsvermögen, welches dem Kunstproduct gänzlich fehlt.

Ein eingehenderes vergleichendes Studium der Salze scheiterte an dem Umstand, dass dieselben sämmtlich schwierig krystallisiren und nicht wohl in charakteristischen Formen zu erhalten sind.

Nur Wertheim, welchem grössere Mengen reinen Coniins zu Gebote standen, gelang es, das Chlorhydrat in messbaren luftbeständigen Krystallen darzustellen; andere Forscher erhielten nur ein mehr oder weniger deutlich krystallisiertes zerfliessliches Salz. Unter sonst gleichen Umständen erhielt ich beim Eindunsten auf dem Wasserbad mit den beiden Basen syrupöse Rückstände, welche erst nach einiger Zeit krystallisirten, das Chlorhydrat der natürlichen Base jedoch leichter als das der künstlichen. Dasselbe zeigte sich beim Eindunsten concentrirter Lösungen über Schwefelsäure. Messbare Krystalle konnten nicht erhalten werden. Dieser Unterschied kann übrigens seinen Grund in der Beimengung einer sehr geringen Menge der Base $C^{16}H^{27}N$ haben, deren Chlorhydrat nicht krystallisirt. — Ich habe in der ersten Abhandlung darauf aufmerksam gemacht, dass bei Einwirkung von erwärmtem Salzsäuregas auf den Dampf des künstlichen Coniins nur eine blaugrüne Färbung entsteht, während die natürliche Base eine indigblaue Substanz auftreten lässt. Diese Differenz hat sich mir constant gezeigt; ich habe ausserdem gefunden, dass wenn die Temperatur nicht niedrig genug gehalten wird, man nur eine schmutzigviolette Reaction erhält. Dagegen sieht man auch mit der künstlichen Base die schönste indigblaue Färbung auftreten, wenn man Verbindungen, welche gleichzeitig

Salzsäure und Coniindampf liefern können, in der Wärme zersetzt; so das Chloroplatinat oder das Chloraurat.

Die Chloroplatinate beider Basen zeigen keine bemerkenswerthen Unterschiede. Verdünnte Lösungen des Chlorhydrats gaben mit Platinchlorid keine Fällung, da das Chloroplatinat in viel Wasser löslich ist. Zu concentrirte Lösungen scheiden auf Zusatz von Platinchlorid ein dickes Oel aus, welches in Kurzem zu pomeranzengelben Krystallen geseht, welche unter dem Mikroskop denselben Habitus zeigen, wie das in gleicher Weise dargestellte Chloroplatinat der natürlichen Base. Sucht man die wässerige Lösung beider Salze bei etwa 50° einzudunsten, so tritt alsbald Trübung ein, später auch Buttersäuregeruch und es setzt sich eine platinhaltige harzige Masse ab. Die mehrmals von dem Harze abgegossene klare Lösung zeigte beim Erwärmen immer wieder dasselbe Verhalten. Auch beim Eindunsten über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur tritt bei beiden Basen eine ähnliche Zersetzung ein, nur langsamer. Ich habe deshalb auch bei langsamem Eindunsten der wässerigen Lösung von 8 Grm. Chloroplatinat keine ausgebildeten Krystalle erhalten. Die harzige Substanz konnte durch Aether-Weingeist entfernt werden, worin sie ziemlich löslich ist, während sich das Coniinplatinchlorid darin nur wenig löst. Die pomeranzengelben Krystalle geben ein rein gelbes Pulver. Die Analyse I. bezieht sich auf dieses Präparat; Analyse II. ist diejenige des vorjährigen weniger hübschen Präparats.

	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	29,08	29,15	29,0
Wasserstoff	4,90	4,95	4,84
Platin	30,05	30,10	30,0.

Das Chloroplatinat entspricht also der Formel :



womit auch der Platingehalt eines Salzes übereinstimmt, wel-

ches mit der über 170° siedenden Portion dargestellt worden war.

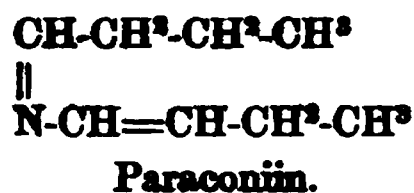
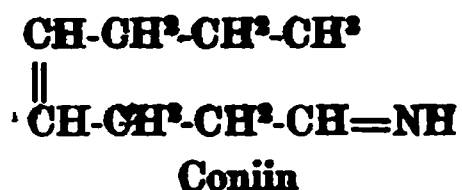
Das Verhalten gegen Jodäthyl hatte ich bereits im vorigen Jahre geprüft und dasselbe *qualitativ* wie dasjenige der natürlichen Base gefunden. An eine weitere Untersuchung des Products war bei der mit einigen Tropfen angestellten Reaction nicht zu denken. Dieselbe hat mir jetzt indessen wichtige Data zur Beurtheilung der Constitution beider Basen ergeben.

Natürliches sowohl als künstliches Coniin löst sich in Jodäthyl zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche sich nach einiger Zeit trübt und allmählig an der Oberfläche des Jodäthyls eine ölige, in Wasser lösliche Schicht ausscheidet. Bezüglich des natürlichen Coniins wissen wir nach den Angaben von Kekulé und v. Planta (diese Annalen **89**, 131), daß sich hierbei Aethylconiinjodhydrat bildet, dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Kali Aethylconiin abscheidet. Letzteres geht bei Einwirkung von Jodäthyl in das Jodür einer Ammoniumbasis über, welches durch Kali nicht verändert wird.

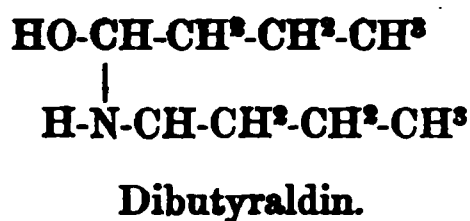
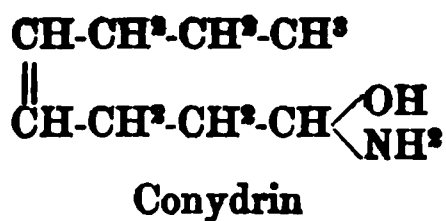
Das künstliche Coniin giebt dagegen schon bei der ersten Behandlung mit Jodäthyl ein durch Kali nicht zersetzbares Ammoniumjodür. Wird dessen wässerige Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, so erhält man die Lösung einer Substanz, welche vollständig den Charakter der organischen Ammoniumhydrate an sich trägt.

Wir haben hier einen bestimmt ausgesprochenen chemischen Unterschied zwischen den beiden Basen, welcher uns zugleich über die Art der Differenz klare Auskunft ertheilt. Das natürliche Coniin besitzt noch *ein* Atom vertretbaren Wasserstoffs, welches dem künstlichen Coniin, welches ich als *Paraconiin* bezeichnen will, gänzlich fehlt. Die grofse Aehnlichkeit beider Basen findet ihre Erklärung darin, daß beide dieselben Rückstände normalen Butyraldehyds enthalten, nur

in verschiedener Weise mit dem Stickstoff verkettet. Die beiden Formeln sind nach der früher gegebenen Entwicklung :



Es ist also auch die Stammsubstanz des Paraconiins, das Dibutyraldin, verschieden von derjenigen des Coniins, als welche das Conydrin von Wertheim betrachtet werden muß. Nach den in der ersten Abhandlung gegebenen Entwicklungen sind für diese Verbindungen nur die folgenden Formeln annehmbar :



Nach den Untersuchungen von Wertheim lassen sich in der That noch zwei Aethyle in das Conydrin einführen.

Die Einwirkung des Oenanthaldehyds bestätigt vollkommen die Ergebnisse der Jodäthylreaction. Ich habe bereits vor mehreren Jahren angegeben (diese Annalen **140**, 114) und habe es jetzt mit reinerer Substanz aufs Neue bestätigt gefunden, daß Coniin und Oenanthol sich schwach erwärmen und nach Kurzem sich unter Wasserabscheidung trüben *). Das Paraconiin löst sich im Oenanthol klar auf und es erfolgt selbst beim Erwärmen keine Wasserabscheidung. Es fehlt also im Paraconiin der ersetzbare Wasserstoff, während er im natürlichen Coniin vorhanden ist.

*) An derselben Stelle habe ich damals (1866) auch angegeben, daß das *Morphin* bei 150° sehr allmählig unter Wasserabscheidung durch Oenanthol angegriffen werde und eine durch Säuren leicht zersetzbare Verbindung liefere. Es hat sich später herausgestellt, daß diese krystallinische Substanz nichts anderes war, als *önanthylsaures Morphin*, gebildet durch theilweise Oxydation des Oenanthols.

Die Lösung des *Aethylparaconiumhydrats* ist eine äußerst bittere, sehr stark alkalische Flüssigkeit, welche die Haut schlüpfrig macht, wie eine Kalilösung und dünnere Membranen, z. B. die der Zungenoberfläche, sogleich unter Zerstörung ablöst. Sie sättigt die Säuren vollkommen und bildet selbst mit Kohlensäure ein bis zum Syrup concentrirbares Salz. Die Lösung des Ammoniumhydrats zersetzt sich in der Wärme sehr bald und kann selbst im Vacuum nicht ohne Veränderung concentrirt werden. Man erhält einen braunen Syrup, welcher stark nach Coniin riecht und beim Behandeln mit Wasser sich unter Zurücklassung einer harzigen Substanz auflöst. Die mäßig concentrirte salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher 27,42 pC. Platin enthält. Die Formel $\text{PtCl}_4, \text{H}^2\text{Cl}^2, 2 \text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}^8\text{H}^{15} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{Bmatrix}$ verlangt 27,66 pC. Platin. Das Chloroplatinat ist etwas in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich schon bei allmäliger Concentration bei mittlerer Temperatur, es entwickelt sich Geruch nach Buttersäure und es scheidet sich ein Harz ab, welches noch basische Eigenschaften besitzt. Das zersetzte harzige Chloroplatinat enthielt nur noch 25 bis 25,2 pC. Platin. Ich füge noch hinzu, daß die Versuche über Einwirkung des Jodäthyls mit der oberhalb 170° siedenden Substanz angestellt wurden.

Diejenigen Antheile des ursprünglichen Basengemisches, welche bei 180 bis 195° und 195 bis 205° übergingen, zeigten sogleich bei den damit angestellten Bauschanalysen, daß es sich um einen Gehalt an einer kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Base handele. Diese Portionen enthielten

	180 bis 195°	195 bis 205°
Kohlenstoff	77,2	78,6
Wasserstoff	11,15	11,3.

Die zwischen 180 und 200° siedenden Theile wurden in Chloroplatinat umgewandelt und man erkannte hier sogleich ein harziges Chloroplatinat neben einem krystallinischen. Ersteres zeigte sich in Aether-Weingeist sehr löslich. Beim Verdunsten blieb eine bernsteinartige Masse, welche sich mit 22,6 pC. Pt als das Chloroplatinat der kohlenstoffreicheren Base ankündigte. Das krystallisirte Platinsalz zeigte sich als dasjenige des Paraconiins.

Unter Zuziehung der Fraction 195 bis 205° wurde der etwas reichlichere Antheil 205 bis 220° durch öfteres Fractioniren in drei Antheile zerlegt, welche zu folgenden analytischen Werthen führten :

	200 bis 206°	206 bis 210°	210 bis 220
Kohlenstoff	79,6	80,5	81,6
Wasserstoff	10,5	11,0	11,67

Aus allen Fractionen wurden Chloroplatinate dargestellt, welche keine Krystallisation zeigten. Man reinigte dieselben durch mehrmaliges Lösen in Aether-Weingeist, durch fractionirte Fällung der weingeistigen Lösung durch Wasser und endlich durch fractionirte Lösung. Von den sehr zahlreichen Platinbestimmungen ergab nur *eine* 22,55 pC. und eine 22,8 pC. Platin; alle anderen bewegten sich in den Grenzen zwischen 22,6 und 22,7 pC. Platin.

Es geht hieraus fast mit Bestimmtheit hervor, dafs die vorliegende Base die dem Tetrabutyraldin entsprechende ist :



Letztere Formel verlangt 82,4 pC. C und 11,6 pC. H, das Chloroplatinat 22,6 pC. Pt.

Der Mangel an Kohlenstoff selbst im gefundenen Maximum (Differenz 0,8 pC.) kann nicht einem Gehalt an Paraconiin zugeschrieben werden, da dieses den Wasserstoff erhöhen mußte, während durchgängig auch zu wenig Wasserstoff gefunden wurde. Eher wäre an eine etwa bei 200° siedende wasser-

stoffärmere Base $C^8H^{18}N$ zu denken, welche 78,1 pC. C und 10,5 pC. H verlangt. Hiermit erklärte sich auch der im Ganzen um ein Geringes zu hohe Platingehalt der Chloroplatinate.

Die Base $C^{16}H^{27}N$, welche man als „*Paradiconin*“ bezeichnen kann, ist eine ölige Flüssigkeit, die gegen 210° siedet (Hauptportion 209 bis 215°) und bei 15° eine Dichte von 0,915 besitzt. Sie ist etwas in Wasser löslich, weniger als das Paraconiin, mehr in kaltem als in warmem. Der Geruch ist weniger betäubend als derjenige des Paraconiins und erinnert mehr an Chinolin; auch ist der Geschmack weniger brennend. Die wässrige Lösung ist schwach alkalisch; sie fällt das Quecksilberchlorid weiß, löslich im Ueberschufs des Chlorids. Die Lösungen von Kupfersulfat und Silbernitrat werden nur in der Wärme zersetzt und das Silber dabei theilweise reducirt. Mit jodirtem Jodkalium entsteht eine gelbe Fällung. Goldchlorid giebt die violette Reaction, wie das Coniin. Weder Sulfat noch Chlorid konnten krystallinisch erhalten werden. Das Chloroplatinat ist amorph und in Aetherweingeist löslich, so dafs es leicht von demjenigen des Paraconiins getrennt werden kann.

Das Paradiconin giebt mit Jodäthyl sogleich das Jodür einer Ammoniumbasis, deren Hydrat stark alkalische Eigenschaften besitzt. Mit Oenanthol erfolgt selbst in der Wärme keine Wasserausscheidung. Das Paradiconin enthält also *keinen* ersetzbaren Wasserstoff mehr.

Für die Beurtheilung der Constitution des Paradiconins ist es von Interesse, dafs diese Base durch Ueberhitzung von Paraconiin gebildet werden kann. Paraconiin hinterläfst bei jeder neuen Destillation unter schließlicher Erhöhung des Siedepunktes eine geringe Menge eines braunen Oels, während sich zugleich etwas Ammoniak entwickelt. Das aus diesem Rückstand dargestellte und durch Aetherweingeist ausgezogene Chloroplatinat gab mir bei Analyse verschiedener Präparate

ganz constant gegen 22,7 pC. Platin. Ich habe mich übrigens noch durch den directen Versuch überzeugt, daß unterhalb 170° siedendes Paraconiin beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre auf 200 bis 210° etwas Paradiconin bildet.

Für das Aethylammoniumderivat des Paradiconins habe ich eine eigenthümliche Bildungsweise beobachtet. Das Wasser, welches bei der Dampfdestillation der zweiten, auf 160 bis 180° erhitzten Rohsubstanz mit letzterer in Berührung war, hinterließ beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine syrupöse Flüssigkeit, welche sich als concentrirte Lösung eines organischen Chlorhydrats und Carbonats auswies. Ich zersetzte die Lösung durch Kali und versuchte das dicke gelbe Oel durch Destillation zu reinigen. Leider habe ich hierbei den größten Theil der Verbindung zerstört, weil ich natürlich nicht an das Vorhandensein einer Ammoniumbase dachte. Erst nachdem die Destillation weder direct, noch in überhitztem Dampf gelingen wollte, entdeckte ich die wahre Natur des vorliegenden Körpers. Inzwischen war durch die verschiedenen Operationen ein großer Theil in Wasser unlöslich geworden. Der gerettete Antheil gab mit Silberoxyd eine Flüssigkeit mit allen jenen für die Ammoniumbasen charakteristischen Eigenschaften. Ein in zwei Fractionen ausgefälltes Chloroplatinat gab

21,0 und 21,4 pC. Platin,

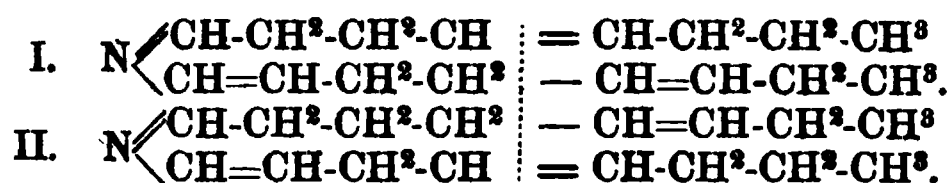
während die Formel



21,2 pC. Platin verlangt. Die Bildung des Aethylderivats erklärt sich aus den oben angegebenen Umständen, daß nämlich nach der ersten Ueberhitzung in dem nicht mehr mit Dampf destillirbaren Antheil die basischen Körper durch Salzsäure von den nicht basischen getrennt und nach der Abscheidung durch Kali mit etwas Weingeist in den Digestor übergespült wurden. Eine geringe Menge der Zersetzung entgangenen organischen Chlorhydrats oder Salmiaks hat hier bei der hohen Tem-

peratur den Weingeist in ähnlicher Weise zerlegt, wie Salmiak, welcher mit Weingeist bei hohen Temperaturen etwas Aethylbasen bildet. Die Menge der gebildeten Ammoniumbase war übrigens unter den gegebenen Verhältnissen keine sehr geringe.

Bei einer Verbindung, welche so complicirte Zusammensetzung besitzt und welche nicht durch einen einfachen Substitutionsproceß entsteht, ist es schwierig, triftige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution zu finden. Wir wissen zunächst, daß das Paradiconin vier Residua normalen Butyraldehyds enthält; die Beziehungen zum Paraconiin, sowie anderweitige Betrachtungen, lassen es ferner fast gewiß erscheinen, daß der Stickstoff nur an *zwei* Kohlenstoffatome gebunden ist. Da ersetzbarer Wasserstoff nicht mehr vorhanden ist, so muß diese Bindung dem Typus $N \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \dots$ angehören. Nehmen wir den wahrscheinlichsten Fall, daß die beiden Kohlenstoffketten je von zwei Aldehydresidua gebildet werden, so kann die Bildung von Paradiconin aus Paraconiin unter Austritt von Ammoniak in folgender Weise interpretirt werden. Der Stickstoff des zweiten Paraconiinmoleculs nimmt den Wasserstoff zur Bildung des Ammoniaks aus den zwei Schlußgliedern $N \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \dots \begin{smallmatrix} CH^3 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ des ersten Moleculs der Base und die beiderseits frei gewordenen Kohlenstoffaffinitäten schließen sich direct aneinander. Diefß kann in zwei verschiedenen Weisen geschehen und wir gelangen so zu folgenden beiden Formeln :

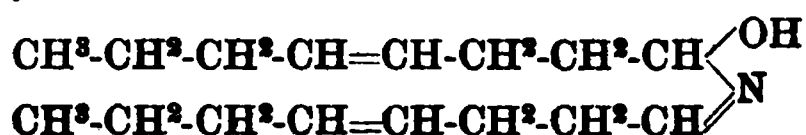


Hierbei ist angenommen, daß die aus Paraconiin unter Ammoniakaustritt gebildete Base mit der direct aus Butyraldehyd erhaltenen identisch und nicht nur isomer ist. Wenn dieß nun auch an und für sich sehr wahrscheinlich ist, so konnte doch mit dem vorgelegenen Material der Beweis nicht

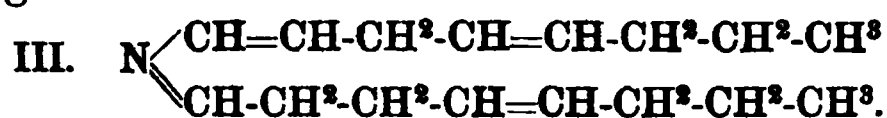
geliefert werden. Zu einer dritten Formel gelangt man, wenn man das Dibutyraldehyd als Stammsubstanz des Paradiconins betrachtet. Ein Molecul Dibutyraldehydammoniak :



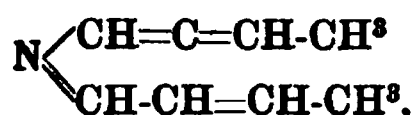
würde dann durch Umsetzung mit einem zweiten Molecul Dibutyraldehyd unter Wasserelimination die folgende Verbindung bilden :



als welche dann das Tetrabutyraldin zu betrachten wäre. Hieraus ergibt sich für das Paradiconin die Formel :



Vergleicht man diese Formel mit den beiden oben entwickelten, so ersieht man, daßs sie aus jeder dieser Formeln eine Kohlenstoffkette enthält, daßs sie also gleichsam ein Mittelglied zwischen obigen zwei Formeln bildet. Die vom Butyraldehyd ausgehende Formel würde sich bezüglich der Bildungsweise ganz derjenigen anschließen, welche ich früher für das Collidin entwickelt habe :



vgl. diese Annalen **157**, 361 *). Ich bemerke übrigens, daßs ich bei früheren Versuchen über Einwirkung von Ammoniak auf (nicht gereinigten) Dibutyraldehyd kein Tetrabutyraldin erhielt. Das Paradiconin ist ein stark irritirend wirkendes Gift. Ein Hund mittlerer Gröfse, dem etwa ein halber Cubik-

*) Bei weiterer Discussion der Constitution des Collidins oder der damit isomeren Basen könnten die Formeln



als discussionsfähiges Material angesprochen werden. Dieselben entsprechen den Formeln I. und II. des Paradiconins. Nur ist hier zu beachten, daßs eine dem Paraconiin entsprechende Verbindung $\text{N} \begin{array}{l} \text{CH-CH}^3 \\ \text{CH=CH}^2 \end{array}$ und eine Vereinigung von zwei solchen Mo-

centimeter in die Halsvene eingespritzt wurde, verfiel alsbald in Tetanus und starb nach $\frac{1}{4}$ Stunde. Auf Frösche scheint es sogar rascher zu wirken als Paraconiin; bezüglich der Nervenreizbarkeit ist aber die Wirkung beider Basen verschieden.

Ich habe weiter oben angegeben, dafs der nach zwei Ueberhitzungen gebliebene Rest der Rohsubstanz beim Versuch einer dritten Ueberhitzung in einem Glasgefäfs durch Explosion zu Grunde ging. Da bei der Dampfdestillation nach der zweiten Ueberhitzung verhältnifsmäfsig mehr Paradiconin als Paraconiin überging, so hatte es ein Interesse, einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Zusammensetzung der dritten Portion zu gewinnen. Da der Glasballon im Luftbad erhitzt worden, so konnten noch viele Glassplitter und sonstige Reste gesammelt und durch Weingeist ausgezogen werden und aus dem Rückstande der filtrirten Lösung wurden dann mittelst Salzsäure die basischen Antheile abgeschieden und durch Kali ausgefällt. Nach dem Trocknen der amorphen Masse löste man sie wieder in starkem Weingeist, schied anhängendes Kali durch einen Kohlensäurestrom als Carbonat ab, behandelte den Eindampfungsrückstand nochmals in gleicher Weise, aber unter Anwendung absoluten Alkohols, und erhielt so zuletzt eine zimmtfarbig firnifsartig eintrocknende Masse, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Geruch, vollständig löslich in Salzsäure, welche Lösung mit Platinchlorid ein gelbes flockiges Chloroplatinat gab. Die freie Base enthielt :

76,4 pC. C und 11 pC. H.

Das Chloroplatinat gab 20,9 pC. Platin.

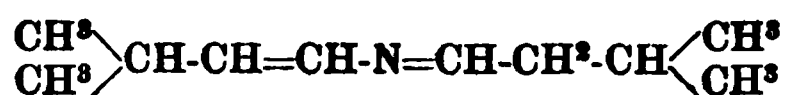
Der Rückstand war hiernach unreines Tetrabutyraldin, dessen Formel $C^{16}H^{29}NO$:

leculen unter Elimination von Ammoniak bis jetzt nicht bekannt sind. Beide letzteren Formeln sind deshalb auch für das synthetische Collidin weniger wahrscheinlich, als die bereits früher entwickelte.

76,5 pC. C und 11,1 pC. H

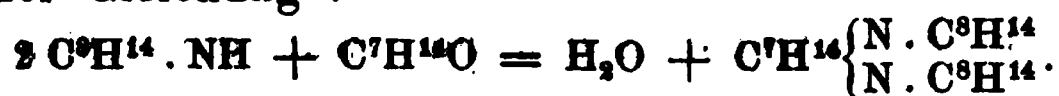
und dessen Chloroplatinat 21,6 pC. Platin verlangt. Für künftige Darstellungen nach der hier befolgten Methode ergibt sich also als beachtenswerther Umstand, daß bei der Ueberhitzung der Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf Butyraldehyd zuerst das Dibutyraldin und erst später und bei etwas höherer Temperatur das Tetrabutyraldin zerlegt wird.

Auch bei einem nur flüchtigen Studium der vorliegenden Abhandlung wird der Leser noch gar manche Lücke entdecken, welche bei der Schwierigkeit, das Material in gröfserer Menge zu verschaffen, vorerst unausgefüllt bleiben mußten; so das Verhalten der beiden Butyraldine, die Oxydationsproducte des Paraconiins und des Paradiconins, weitere Versuche mit Dibutyraldehyd u. s. w. Andererseits werden die höheren Aldehyde ohne Zweifel ähnliche Basen liefern, in welche je nach dem angewandten Material auch wohl die Rückstände verschiedener Aldehyde eingehen können. Ich beabsichtige vorerst nicht, diesen letzteren Theil in Angriff zu nehmen, da in der Zwischenzeit die Darstellung des Paraconiins auf den Valeraldehyd übertragen worden ist (vgl. Ljubawin, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 976). Ich habe (daselbst **5**, 44) bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die aus Valeraldehyd dargestellte Base $C^{10}H^{19}N$ ohne Zweifel eine dem Paraconiin ähnliche Constitution habe, welche, auf Grundlage der allgemein angenommenen Formel des Gährungsamylalkohols, durch die Formel :



ausgedrückt werden kann. Manche der noch offenen Fragen bezüglich der Butyrylbasen werden sich zweckmäßiger an den leichter zu erhaltenden Valerylbasen studiren lassen. Ein Interesse hat das physiologische Verhalten des Valerylconiins, ferner das Verhalten des optisch activen Valeraldehyds bezüglich der Eigenschaften des daraus hervorgehenden Coniins.

Auch in Betreff des natürlichen Coniins bleiben noch einige Fragen, welche ein gewisses Interesse bieten. Die mehrfach erwähnte Reaction des Oenanthaldehyds verläuft nach der Gleichung :



Das entstehende Oenanthylderivat ist ein dickes Oel ohne besonders merkwürdige Eigenschaften. Beachtenswerthere Verbindungen sind aber das Butyryl- und das Aethylidenderivat, letzteres noch besonders deshalb, weil man durch Einwirkung von Aethylenbromür ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur eine zum Vergleich wichtige isomere Verbindung mit Leichtigkeit erhält. Diesem Thema beabsichtige ich mich zunächst zuzuwenden.

Bei Versuchen, in welchen ich Coniin auf 200° erhitzte, in der Absicht das Drehungsvermögen zu vernichten und dann die Base mit dem Paraconiin zu vergleichen, beobachtete ich, daß ein großer Theil des Coniins ganz unverändert bleibt. Ein anderer Theil zersetzt sich unter Entwicklung von Ammoniak und bei der Destillation bleibt eine geringe Menge einer höher siedenden öligen Base. Es bleibt die Frage, ob und in welcher Weise diese Base mit dem Paradiconin isomer ist.

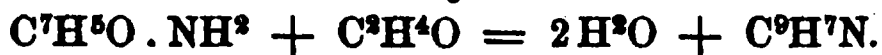
Nicotin, Chinolin und Piperidin sind ohne Zweifel den Coniinbasen sehr nahe verwandt; das Piperidin steht dem Coniin insofern am Nächsten, als es wie dieses noch ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Die meisten Beziehungen zum Paraconiin bietet dagegen das Chinolin. Will man für dieses eine ähnliche Constitution annehmen und es als Product der Vereinigung von zwei Aldehydrückständen durch Stickstoff betrachten, so hätte man wegen des im Verhältniß zum Wasserstoff sehr großen Kohlenstoffgehalts entweder ein Residuum von Benzaldehyd oder auch wohl von Furfurol als Constituenten zu betrachten. Von dieser Hypothese ausgehend habe ich folgende Versuche ausgeführt :

1) Benzamid und Aethylidenchlorür :



Beim Erhitzen bis auf 200° sprangen sämtliche Röhren. Wasserelimination fand statt, auch entwickelte sich viel Salzsäure, aber der Explosionsrückstand war ein festes Harz. Chinolingeruch war bemerkbar, aber zu wenig intensiv, als dass man die Bildung einer größeren Menge annehmen könnte.

2) Benzamid und Aldehyd bei 150 bis 190° :



Auch hier wurde Wasser eliminirt und der Röhreninhalt besafs Chinolingeruch. Salzsäure zog indessen nur eine höchst geringe Menge eines basischen Products aus.

3) Acetamid und Benzaldehyd auf 200°.

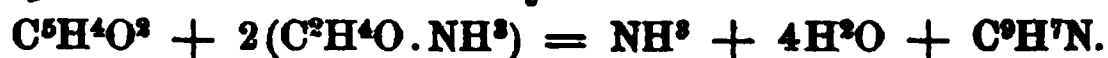
Es erfolgt Wasserausscheidung und als Product der Reaction erhält man durch Aether entfernbare harzige Substanzen neben einer Masse von langen Nadeln der Verbindung $\text{C}^7\text{H}^6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{array} \right.$

4) Aldehydammoniak und Benzoësäure auf 220° :



Unter Wasserausscheidung bildet sich ein gelbes Harz, aus welchem durch Salzsäure nur basische Zersetzungsproducte des Aldehydammoniaks, aber keine Spur von Chinolin, ausgezogen werden.

5) Furfurol und Aldehydammoniak auf 200° :



Es bildet sich Furfuramid neben Zersetzungsproducten des Aldehydammoniaks. Die Zersetzung ist keine sehr weit gehende, da das Furfurol das geschmolzene Aldehydammoniak kaum auflöst. Ich beabsichtige ausserdem, die Einwirkung des Furfurols auf Crotonaldehydammoniak und auf Butyramid zu studiren, sowie die vorstehend angedeuteten Reactionen unter mannigfach veränderten Verhältnissen zu wiederholen und werde seiner Zeit über die betreffenden Resultate berichten.

Florenz, Istituto superiore.

Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyl;

von *Heinrich Debus*, F. R. S.

(Eingelaufen den 13. December 1872.)

In einer vor der chemischen Gesellschaft zu London im Januar 1866 gelesenen Abhandlung *) habe ich auf den Umstand aufmerksam gemacht, dafs nicht nur die Alkohole, sondern auch die mit Sorgfalt untersuchten Säuren, eine nie die Zahl der Kohlenstoffatome übersteigende Anzahl Wasserreste (HO) in einem Molecul enthalten. Ehe man jedoch dieses Verhältnifs der Wasserreste zu den Kohlenstoffatomen als Regel annehmen kann, mufste man zeigen, dafs diejenigen Substanzen, welche sich demselben nicht unterordnen, entweder keine reinen Verbindungen sind, oder dafs die angenommene Zusammensetzung derselben nicht die richtige ist.

Unter den Verbindungen, welche eine gröfsere Anzahl Wasserreste als Kohlenstoffatome enthalten sollen, kommt eine vor, welche in vieler Beziehung die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient. Es ist dies die im Jahre 1864 von Friedländer **) entdeckte und beschriebene Glycolinsäure. Das Natronsalz dieser Substanz soll durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther entstehen, und die Säure sich von der Oxalsäure nur durch einen Mehrbetrag von zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden.

Ist diese Zusammensetzung richtig, dann kann man die Glycolinsäure durch die Formel $\text{CH}(\text{HO})_2 \cdot \text{CO}(\text{HO})$ darstellen,

*) Journ. Chem. Soc. **19**, 17.

) J. pr. Chem. **99, 65; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1864, 366.

und die Bildung ihres Natronsalzes aus Oxaläther, Alkohol und Natriumamalgam leicht verstehen. A priori läßt sich nun allerdings nicht beweisen, daß eine Säure von der Formel $C_2H_4O_4$ nicht existiren kann, nur scheint die Existenz einer Verbindung von solcher Zusammensetzung nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht sehr wahrscheinlich. Die Essigsäure, Glycolsäure und Glycolinsäure unterscheiden sich zunächst im Sauerstoffgehalt, und es scheint, daß die Reactionen, welche von der Essigsäure zur Glycolsäure führen, auch den Uebergang von der letzteren zur Glycolinsäure vermitteln sollten. Aber weder durch directe Oxydation, noch durch Zersetzung der Dichlor- und Dibromessigsäure mit Basen hat man bis jetzt Glycolinsäure erhalten. Wie bekannt, kommt Glyoxylsäure zum Vorschein, und die Glyoxylsäure hat die Formel $C_2H_2O_3$. Andere Chemiker, welche sich mit der Reduction der Oxalsäure beschäftigt haben, erwähnen die Glycolinsäure nicht.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse, daß in der Glycolinsäure zwei Wasserreste mit einem Kohlenstoffatom verbunden sein sollen, steht dieselbe in bemerkenswerthen Beziehungen zur Glyoxylsäure. Sie unterscheidet sich von der letzteren nämlich durch die Elemente von einem Molecul Wasser. Da nun beide, Glycolinsäure und Glyoxylsäure, in der innigsten Beziehung zur Oxalsäure stehen, so sollte man meinen, daß aus der Glyoxylsäure unter günstigen Bedingungen Glycolinsäure entstehen könnte. Diefs ist aber nach meinen Beobachtungen nicht der Fall. Wasser, Säuren und Basen lassen entweder die Glyoxylsäure unverändert, oder zersetzen dieselbe in Glycolsäure und Oxalsäure. Um also festzustellen, ob der Glycolinsäure wirklich die Formel $C_2H_4O_4$ zukommt, ob sie also auf zwei Atome Kohlenstoff drei Aequivalente Hydroxyl enthält, dann weiter, um ihre interessanten Beziehungen zur Glycol- und Glyoxylsäure zu erforschen,

entschloß ich mich schon vor mehreren Jahren, Friedländer's Versuche zu wiederholen und zu erweitern.

Aber erst nach meiner Uebersiedelung nach London im Herbst 1870 wurde es mir möglich, dem Gegenstand die nöthige Zeit und Sorgfalt zu widmen und die Untersuchung zu einem bestimmten Abschluss zu bringen. Ich habe Friedländer's Versuche viermal mit Sorgfalt wiederholt, aber in keinem Fall das als glycolinsaures Natron beschriebene Salz erhalten können. An seiner Stelle erschienen immer beträchtliche Mengen glycolsaures Natrium. Ich war schon lange im Besitz dieses Resultats, als mir A. Eghis' Arbeit in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Gesicht kam *). Dessenungeachtet hielt ich es für gerathen, meine Arbeiten fortzusetzen; denn die Frage, ob Salze der Glycolinsäure wirklich durch Reduction des Oxaläthers mittelst Natriumamalgam entstehen, läßt sich nur dann als einigermaßen beantwortet betrachten, wenn mehrere Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt und die in jedem Versuche gebildeten Producte einer gründlichen Untersuchung unterworfen worden sind. Aber gerade nach diesen beiden Richtungen habe ich meiner Arbeit eine viel größere Ausdehnung, als A. Eghis der seinigen gegeben. Meine Mühe ist denn auch durch die Beobachtung der directen Bildung von weinsaurem Natron durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther belohnt worden.

364 Grm. reines oxalsaures Aethyl oxyd wurden mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols gemischt, und zu dieser Mischung Natriumamalgam in kleinen Portionen nach und nach zugesetzt. Nach jedem Zusatz von Natriumamalgam wurde das Gefäß so lange geschüttelt, bis das Natrium des Amalgams aufgelöst war. Jede Portion Amalgam hatte sich

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 580.

bei dieser Behandlung in ungefähr 5 Minuten unter schwacher Erwärmung in metallisches Quecksilber verwandelt. Da man aber nach Friedländer jede Erwärmung sorgfältig vermeiden soll, so wurde die Flüssigkeit, sobald sich ihre Temperatur 6 bis 8° über die der Atmosphäre zur Zeit des Versuchs erhoben hatte, durch kaltes Wasser abgekühlt und die so abgekühlte Flüssigkeit mit Natriumamalgam weiter behandelt. Friedländer schreibt vor, daß man Amalgam zusetzen soll, bis keine Erwärmung mehr durch dasselbe in der Flüssigkeit bewirkt wird und bis das Gemenge die Consistenz einer dicken Salbe angenommen hatte. Was das erste Kennzeichen der Beendigung der Reaction anbelangt, so fand ich dasselbe dem Zweck nicht entsprechend; denn man soll ja durch Abkühlen jede Erwärmung sorgfältig vermeiden. Ferner zeigten einige Vorversuche, daß gegen Ende der Reaction, aber noch vor der vollständigen Zersetzung des Oxaläthers, eine selbst beträchtliche Menge von Amalgam nur eine verhältnißmäßig schwache Erwärmung hervorbringt, so daß es zweifelhaft scheint, ob die chemische Reaction oder das starke Schütteln Ursache der Erwärmung ist. Auch tritt eine solche geringe Wärmeentwicklung noch dann ein, nachdem die Verwandlung des Oxaläthers in ein Salz der Glycolinsäure vollendet sein muß. Was das zweite Kennzeichen anbetrifft, so liegt es auf der Hand, daß es ganz unbrauchbar ist. Denn über das, was man unter der Consistenz einer dicken Salbe zu verstehen hat, möchten zwei Chemiker sehr verschiedener Ansicht sein. Ich setzte daher in dem vorliegenden Versuch so lange Natriumamalgam zu der alkoholischen Flüssigkeit, bis eine Probe derselben mit Wasser gemischt, zum Kochen erhitzt, eine deutliche alkalische Reaction zeigte. Hierzu brauchte ich auf 364 Grm. Oxaläther etwas mehr als 116 Grm. Natrium in der Form von Amalgam, welche Menge nahe einem Molecul Natrium auf ein Molecul Oxaläther entspricht. Die

letzten Portionen Natrium brachten eine nur geringe Erwärmung hervor, und das Ganze hatte nach einigem Stehen allerdings eine Consistenz angenommen, welche sich mit der einer dicken Salbe vergleichen liefs.

Die Temperatur der Flüssigkeit stieg während des Versuchs nie über 28° C.

Nachdem die Mischung zwei Tage gestanden hatte, wurde sie mit ihrem dreifachen Volum Aether verdünnt und nach tüchtigem Schütteln mit einer kleinen Menge Wasser versetzt. Der Zusatz des letzteren bewirkte die Absonderung eines grauen schmierigen Niederschlags und einer klaren gelben Flüssigkeit. Die letztere enthielt nur kleine Mengen eines öligen Körpers, und da nach Friedländer keine Glycolinsäure in ihr vorkommen soll, so wurde sie nicht weiter berücksichtigt. Behandlung des schmierigen Niederschlags mit wenig Wasser gab eine gelbe, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, und einen violetten, aus metallischem Quecksilber und oxalsaurem Natron bestehenden Rückstand. Die alkalische Lösung wurde etwas auf dem Wasserbade concentrirt; sie schied während dieser Operation Krystalle von oxalsaurem Natron ab. Die Mutterlauge von diesen Krystallen brachte man, nachdem sie einige Zeit in der Kälte gestanden hatte, in eine Flasche, und mischte sie nach und nach mit ihrem gleichen Volum Alkohol. Die Mischung theilte sich bald in zwei Schichten, eine untere ölarartige (größtentheils aus kohlensaurem und oxalsaurem Natron bestehend), und eine obere, welche neben Alkohol das gesuchte glycolinsaure Natron enthalten mußte. Diese wurde auf dem Wasserbade concentrirt, und da hierbei keine Krystalle von oxalsaurem Natron zum Vorschein kamen, so wurde eine zweite Fällung mit Alkohol, wie sie Friedländer vornahm, nicht für nöthig erachtet. So erhielt man einige Unzen einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, aus der sich in der Kälte eine Menge kleiner anscheinend

nadelförmiger Krystalle abschieden. Ein Versuch, die syrupdicke alkalische Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier von diesen Krystallen zu trennen, gab kein gutes Resultat. Auch fand man dieselben so leicht löslich in Wasser, dafs eine Reindarstellung mittelst dieses Lösungsmittels voraussichtlich nur mit grossem Verlust ausgeführt werden konnte. Verdünnter Alkohol schien auch kein gutes Resultat zu versprechen, weil sich die Körper, welche das glycolinsaure Natron verunreinigen, ebenfalls in demselben lösen. Da nun nach einem Vorversuch die Kalksalze der durch Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther entstandenen Säuren leicht krystallisirten, so wurde die Mutterlauge mit den Krystallen des vermeintlichen glycolinsauren Natrons in verdünntem Alkohol aufgelöst, und zu dieser Lösung so lange eine alkoholische Oxalsäurelösung zugegeben als Abscheidung eines Niederschlags bemerkt werden konnte. Nach längerem Stehen trennte man letzteren von der Flüssigkeit mittelst eines Filters, und verjagte aus dem Filtrat den Alkohol auf dem Wasserbade. Der resultirende braun gefärbte Rückstand wurde nun mit Wasser vermischt und mit reinem kohlen-saurem Kalk in der Wärme neutralisirt, darauf filtrirt und die durchgegangene Flüssigkeit concentrirt. Es setzten sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur warzenförmig gruppirte Nadeln in Menge ab, deren Aeufseres an den glycol-sauren Kalk erinnerte. Aus der oben erwähnten unteren Schicht, welche grösstentheils aus oxalsaurem und kohlen-saurem Natron bestand, krystallisirten, nachdem sie einige Tage sich selbst überlassen gewesen war, ziemlich beträchtliche Mengen von kohlen-saurem Natron. Die von letzterem abgegossene Flüssigkeit wurde gleichfalls mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt und aus der sauren Flüssigkeit nach der eben beschriebenen Weise die Kalksalze dargestellt. Man erhielt so beträchtliche Mengen von Substanz, die durch die weitere Untersuchung als

glycolsaurer Kalk erkannt wurden. Zur weiteren Reinigung wurden beide Krystallisationen zwischen Leinwand geprefst, darauf in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Hierdurch scheidet sich das Bleisalz einer Säure ab, deren Kalksalz dem glycolsauren Kalk sehr hartnäckig anhängt und das man daher am Besten auf diese Weise zersetzt. Der glycolsaure und sogenannte glycolinsaure Kalk werden nicht durch essigsaures Blei aus verdünnten Lösungen niedergeschlagen. Das Filtrat von dem Bleiniederschlag wurde nun durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf dem Wasserbade theilweise verdampft. Die concentrirte Auflösung gab nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von glycolsaurem Kalk. Die Mutterlauge von diesem enthielt nur noch wenig Substanz, und diefs Wenige wurde in zwei weiteren Krystallisationen fast ganz gewonnen.

Jede der so erhaltenen Salzabscheidungen wurde nun zwei bis drei Mal umkrystallisirt, die in den Mutterlaugen verbliebene Substanz aber durch Eindampfen und nachfolgende Krystallisation abgeschieden. Das rohe Product war so in fünf Portionen zerlegt worden, die in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften untereinander übereinstimmten.

Da nun auch jede Mutterlauge bis auf den letzten Tropfen aufgearbeitet worden war, so glaube ich, dafs ich den glycolinsauren Kalk gefunden haben würde, wenn derselbe überhaupt vorhanden gewesen wäre.

Die Analyse der verschiedenen Krystallisationen gab die folgenden Resultate.

I. Kleine weifse Krystalle von dem Aussehen des glycolsauren Kalks; ihre Auflösung gab mit Kalkwasser, salpetersaurem Silber, essigsaurem Blei und Sublimat keine Niederschläge. Das Salz war zwei Mal umkrystallisirt. Die Mutterlaugen davon sollen als erste und zweite Mutterlauge unterschieden werden.

0,224 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,118 kohlsauren Kalk.

0,23 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet, mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,212 Kohlensäure und 0,067 Wasser.

1,668 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 115° C. 0,49 Wasser.

II. Krystalle aus der ersten Mutterlauge erhalten.

0,204 Grm. bei 115° C. getrocknet gaben 0,107 CaCO_3 .

1,380 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet verloren bei 120° C. 0,406 Wasser.

III. Krystalle von der zweiten Mutterlauge.

0,234 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,121 CaCO_3 .

0,331 Grm. lufttrocken verloren bei 120° C. 0,097 Wasser.

IV. Krystalle aus der Mutterlauge von II.

0,274 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,143 CaCO_3 .

1,249 Grm. lufttrocken verloren bei 120° C. 0,368 Wasser.

V. Krystalle, die zurück blieben, nachdem etwas von dem unter I. erwähnten Salz mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser behandelt war.

0,2515 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,131 CaCO_3 .

0,3535 Grm. lufttrocken verloren bei 120° C. 0,102 Wasser.

Hiernach berechnen sich für 100 Theile der analysirten, bei 120° getrockneten Körper :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	25,13	—	—	—	—
Wasserstoff	3,23	—	—	—	—
Calcium	21,07	20,98	20,68	20,87	20,83
Sauerstoff	—	—	—	—	—

Berechnet nach der Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ hat man

Kohlenstoff	25,26
Wasserstoff	3,16
Calcium	21,05
Sauerstoff	—

Für den Wassergehalt berechnen sich aus den gefundenen Zahlen die folgenden Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	29,3	29,4	29,3	29,4	28,8.

Meng

Nach den Formeln $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ sollte das Salz entweder 27,48 oder 29,8 pC. Wasser enthalten :

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ 27,48 pC. Wasser

$2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ 29,8 „ „

Ich glaube nach diesen Resultaten schließen zu dürfen, daß der krystallisirte glycolsaure Kalk nach der zweiten Formel zusammengesetzt, d. h. neun Molecule Wasser enthält. In trockener Luft, z. B. über Schwefelsäure, verliert er genau $\frac{1}{3}$ des Wassergehalts, während die letzten $\frac{2}{3}$ nur bei höherer Temperatur ausgetrieben werden können. Also muß der lufttrockene glycolsaure Kalk, je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Luft, in welcher er bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, einen Wassergehalt zeigen, welcher zwischen den von den Formeln $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ verlangten liegt, und hiermit stimmen denn auch die von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen überein. Meine Zahlen nähern sich den von der Formel $2\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ verlangten, weil der Feuchtigkeitsgehalt der Luft in England in der Regel ein sehr beträchtlicher ist.

0,572 Grm. des Salzes I. über Schwefelsäure getrocknet verloren; bei 120°C . 0,126 Wasser oder 22,0 pC. Die Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 22,1 pC.

Dies ist derselbe Gehalt, welchen ich im glycolsauren Kalk, mit der durch Oxydation des Alkohols dargestellten Glycolsäure bereitet und unter ähnlichen Bedingungen getrocknet, erhalten hatte *).

a. 6,490 Grm. einer Auflösung des Salzes I., gesättigt bei 10°C ., hinterließen nach dem Verdampfen und Trocknen bei 120°C . 0,079 Rückstand.

b. 7,865 Grm. einer Auflösung von glycolsaurem Kalk, welcher durch Sättigung der Oxydationsproducte des Alkohols mit

*) Diese Annalen. 100, 8.

CaCO_3 dargestellt war, hinterließen nach dem Verdunsten und Trocknen bei 120° 0,096 Rückstand. Die Lösung b. war genau unter denselben Bedingungen wie a. dargestellt worden.

Folglich verlangt ein Theil des Salzes aus oxalsaurem Aethyl 82,1 Theile Wasser von 10° C. zur Lösung, während 81,9 Theile einen Theil des von Alkohol abstammenden glycolsauren Kalks bei derselben Temperatur aufzulösen vermögen. Die Differenz beider Zahlen erklärt sich aus Beobachtungsfehlern. Man kann es daher als ausgemacht betrachten, daß die durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther hervorgebrachten Salze nach ihrer Verwandlung in Calciumverbindungen keine krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung des sogenannten glycolinsauren Kalks enthalten. Denn es ist einfach unmöglich, daß man den glycolinsauren Kalk mit dem glycolsauren verwechseln kann, vorausgesetzt, daß man mit reinen Substanzen arbeitet. Das erstere Salz soll nach Friedländer 53 pC. Krystallwasser und im trockenen Zustand 18 pC. Calcium enthalten, während ich nie mehr als 29,5 pC. Wasser und nie weniger als 20,6 pC. Calcium in meinen Salzen finden konnte.

Aus den ursprünglichen Mutterlaugen des glycolsauren Kalks konnten weiter keine Krystalle erhalten werden. Lange sich selbst überlassen, dann im Vacuo über Schwefelsäure abgedampft, trockneten sie zuletzt zu braunen amorphen Massen ein, ohne etwas Krystallinisches abzuscheiden. Die Mengen der so gewonnenen festen Substanzen waren beträchtlich im Verhältniß zu denen des bereits gewonnenen glycolsauren Kalks. Sie konnten möglicherweise den gesuchten glycolinsauren Kalk enthalten; eine gründliche Untersuchung desselben schien mir daher geboten.

Zu diesem Zwecke löste ich die braunen Rückstände in Wasser und vermischte die Lösung mit ihrem gleichen Volumen Alkohol. Es schied sich durch diesen Zusatz ein volu-

minöser brauner Niederschlag ab, welcher von der dunkelbraunen Flüssigkeit durch ein Filter getrennt wurde. Den Niederschlag will ich mit A, das Filtrat mit B bezeichnen. Aus letzterem setzten sich nach längerem Stehen Krystalle ab, und aus der Mutterlauge von diesen konnten nach angemessener Concentration noch zwei weitere Krystallisationen gewonnen werden. Die letzte Mutterlauge trocknete wieder zu einer braunen amorphen Masse ein. Die Krystalle der ersten und zweiten Krystallisation wurden umkrystallisirt, die der dritten konnten ihrer geringen Menge wegen dieser Operation nicht unterworfen werden. Als Ergebniss der Analysen erhielt ich die folgenden Zahlen.

VI. Krystalle der ersten Abscheidung :

0,1935 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,1005 kohlensauen Kalk.

0,2715 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 120° C. 0,078 Wasser.

VII. Krystalle der zweiten Krystallisation :

0,285 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,147 kohlensauen Kalk.

0,401 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 120° C. 0,116 Wasser.

VIII. Die Krystalle der letzten Abscheidung wogen nur 0,447 Grm. im lufttrockenen Zustand.

Sie verloren bei 120° C. 0,107 Grm. Wasser.

Von den 0,340 Grm. Rückstand erhielt man 0,165 kohlensauen Kalk.

Diese Substanz war nicht umkrystallisirt, bräunlich gefärbt und offenbar nicht rein. Ich setze die Zahlen nur her, weil aus ihnen hervorgeht, dass der Körper unreiner glycolsaurer Kalk und kein glycolinsaures Salz war.

Aus diesen Zahlen berechnen sich die folgenden Procente :

	VI.	VII.	VIII.
Calcium	20,77	20,68	19,1.

Die Formel $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ verlangt :

Calcium	21,05.
---------	--------

	VI.	VII.	VIII.
Krystallwasser	28,7	28,92	23,9.

Nach der Formel $2 [\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2] + 9 \text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 29,8 pC. Wasser.

Nach diesen Bestimmungen bestehen die Krystalle aus glycolsauem Kalk, mit dem sie auch in ihren sonstigen chemischen und den physikalischen Eigenschaften übereinstimmen.

Das Filtrat B, aus welchem die eben besprochenen Krystalle erhalten worden waren, trocknete, wie schon bemerkt, bei weiterem Verdampfen zu einer braunen amorphen Masse ein. Diese enthielt mehrere Kalksalze, von denen wenigstens zwei durch essigsaures Blei fällbar waren. Der trockene Rückstand wurde daher wieder in Wasser aufgenommen und zu der Lösung so lange essigsaures Blei gegeben, als Abscheidung eines Niederschlages [C] erfolgte. Dieser konnte kein glycolinsaures Blei enthalten, wohl aber war die Anwesenheit dieses Salzes in dem Filtrat von dem Bleiniederschlag möglich. Um es darin zu entdecken, wurde das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von dem Blei, durch Oxalsäure von dem Kalk und endlich durch Abdampfen von der Essigsäure befreit. In dieser Weise wurde ein saurer Syrup erhalten, der auf dem Wasserbade längere Zeit mit reinem kohlensaurem Kalk digerirt wurde, um die Säuren wieder in Kalksalze zu verwandeln. Das Filtrat von dem überschüssigen kohlensauren Kalk liefs man langsam verdampfen, bis es zuletzt zu einem durchsichtigen gummiartigen, nur einige Gramme betragenden Rückstand eintrocknete. Zu keiner Zeit während dieser Operation zeigte sich die geringste Neigung zur Krystallisation. Der Rückstand war fast ganz in Alkohol löslich und auch diese Lösung wollte nicht krystallisiren. Da möglicherweise der Mangel an Krystallisationsfähigkeit den Kalksalzen eigenthümlich sein konnte, so wurde der nach Verdampfung der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand in Wasser gelöst und mit der gerade hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron

ausgefällt. Das Filtrat von dem gefällten CaCO_3 , welches nun die unbekannten Säuren an Natron gebunden enthielt, lieferte während des langsamen Verdampfens auch keine Krystalle, sondern trocknete, gleich den Kalksalzen, zu einer amorphen, fast ganz in Alkohol löslichen Masse ein. *Erinnert man sich, daß das glycolinsäure Natron in 90 pC. Alkohol fast unlöslich sein soll, so glaube ich zu dem Schluss berechtigt zu sein, daß das mit B bezeichnete Filtrat keinen glycolinsäuren Kalk enthielt.*

Der Bleiniederschlag [C] wurde nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Weder die so gewonnenen sauren Lösungen, noch die mit denselben gemachten Salze wollten krystallisiren. Ich unterlasse es daher, die Resultate von zwei mit Bleisalzen angestellten Analysen hierher zu setzen. Nur so viel will ich bemerken, daß der organische Theil der Salze sich in seiner Zusammensetzung der Löwig'schen Desoxalsäure zu nähern scheint und in seinen sonstigen chemischen Eigenschaften an die Zuckersäure erinnert. Da, wie schon bemerkt, kein glycolinsäures Blei vorhanden sein konnte, so fühlte ich mich nicht veranlaßt, auf eine nähere Untersuchung dieser Säuren einzugehen.

Der oben erwähnte mit A bezeichnete Niederschlag wurde nach sorgfältigem Auspressen mehrere Male mit warmem Wasser ausgezogen, die filtrirten Auszüge vereinigt und mit essigsaurem Blei gefällt. Der gewonnene Niederschlag stimmte in Eigenschaften und Zusammensetzung mit [C] überein und wurde daher nicht weiter berücksichtigt, das Filtrat von demselben gab aber nach Entfernung des Blei's durch Schwefelwasserstoff und passender Concentration eine reichliche, ganz aus glycolsaurem Kalk bestehende Krystallisation.

IX. 0,202 Grm. Substanz bei 120° getrocknet gaben 0,106 kohlen-säuren Kalk.

0,288 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,081 Wasser bei 120° C. ab.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
Calcium	20,99	21,05
Wasser	28,6	29,8.

Also auch hier wurde kein Körper von der Zusammensetzung des in Wasser löslichen glycolinsauren Kalks gewonnen. Der Rückstand, welcher nach dem Ausziehen des Niederschlags A mit warmem Wasser verblieb, enthielt viel weinsauren Kalk; ob neben letzterem noch andere Substanzen vorhanden waren, konnte ich nicht entscheiden, weil mir der Körper durch Zufall während der Untersuchung verloren ging.

In ähnlicher Weise wurden noch zwei andere Versuche mit Oxaläther und Natriumamalgam ausgeführt und in jedem derselben Resultate erhalten, welche mit den oben beschriebenen übereinstimmten. Um jedoch jedem Zweifel zu begegnen, entschloß ich mich noch einen Versuch, und zwar dießmal mit weniger Natriumamalgam, als ich bis dahin benutzt hatte, auszuführen.

Zu einer Lösung von 140 Grm. Oxaläther in dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols wurde Natriumamalgam in kleinen Portionen unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln zugesetzt. Durch einen besonderen Versuch hatte man nahe die Menge Amalgam bestimmt, welche nöthig war, um der Flüssigkeit eine alkalische Reaction zu geben. In dem vorliegenden Versuch wurde nun weniger als die zu diesem Zweck nöthige Menge Amalgam angewandt, so dafs die Flüssigkeit nach dem Vermischen mit etwas Wasser und Erhitzen noch saure Reaction zeigte. Der Verlauf der Reaction war ganz wie früher. Natronsalze schieden sich aus der alkoholischen Flüssigkeit ab, welche derselben bald eine gelatinöse, salbenartige Beschaffenheit gaben. Diese Natronsalze wurden durch Zusatz von Aether und etwas Wasser als schmieriger

Niederschlag vollständig abgesondert. Die über dem Niederschlag befindliche ätherische Lösung enthielt aber in diesem Versuch ziemlich beträchtliche Mengen von Natronsalzen, während früher, wo Natriumamalgam bis zur alkalischen Reaction zugesetzt worden war, alle Natronsalze im Niederschlag vorkamen. Der von der ätherischen Lösung getrennte schmierige Niederschlag wurde mit wenig Wasser behandelt und der Auszug vom Quecksilber und ungelöstem oxalsaurem Natron abfiltrirt. Das so gewonnene Filtrat war neutral, wurde aber im Laufe einiger Tage bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen fast augenblicklich sauer, enthielt also wahrscheinlich oxalsaures Aethyloxydnatron; eine Vermuthung, die später durch andere Erscheinungen bestätigt wurde. Die Untersuchung dieser Flüssigkeit führte man nach einer von dem früheren Verfahren verschiedenen Methode aus. Sie wurde erst mit essigsaurem Kalk und darauf mit essigsaurem Blei gefällt, und jeder der beiden Niederschläge für sich gesammelt. In dem Filtrat von dem Bleiniederschlag mußte nun der glycolsaure und glycolinsaure Kalk neben den essigsauren Salzen des Kalks und Blei's enthalten sein.

Durch passende Concentration desselben wurden nacheinander zwei Krystallisationen abgeschieden. Diese glichen dem glycolsauren Blei und schienen beide aus derselben Substanz zu bestehen. Durch das gewöhnliche Verfahren in Kalksalze verwandelt, wurde in der That nur glycolsaurer Kalk erhalten.

0,320 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 120° C. 0,067 Wasser.

0,253 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,133 CaCO_3 .

Demnach enthalten 100 Theile :

	Gefunden	Berechnet
Calcium	21,02	21,05
Wasser	20,91	22,1.

Der etwas zu klein gefundene Wassergehalt erklärt sich wohl aus dem Umstand, daß das Salz sehr lange über Schwefelsäure gestanden hatte.

Der eben erwähnte Bleiniederschlag bestand offenbar aus Salzen, welche mit den in früheren Versuchen erhaltenen Bleisalzen übereinstimmten und welche nicht im krystallisirten Zustand erhalten werden konnten. Mit der Untersuchung dieses Bleiniederschlags habe ich mich daher nicht weiter beschäftigt, um so mehr nicht, als glycolinsaures Blei in demselben nicht enthalten sein konnte.

Der durch essigsauren Kalk erhaltene Niederschlag wurde mehrere Mal mit kleinen Mengen Wasser gekocht und die Lösungen kochend heiß filtrirt. Im Laufe mehrerer Stunden setzten sich aus den Filtraten kleine Krystalle ab, welche in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem weinsauren Kalk übereinkamen. Die Krystalle waren kleine Prismen, schwer in Wasser und Essigsäure, leicht aber in verdünnter Salpetersäure löslich. Auf dem Platinblech verbrannt verbreiteten sie den Geruch des verbrennenden Zuckers. Die kalte wässerige Lösung gab mit Kalkwasser einen auch nach dem Kochen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Etwas von dem Salz mit ein paar Krystallen von salpetersaurem Silber und Ammoniak in einem Probirglas erhitzt, gab einen schönen Silberspiegel. Eine andere Probe löste sich in kalter Kalilauge klar auf, schied sich aber während des Erhitzens als gelatinöser Niederschlag wieder ab; nach dem Erkalten war die Flüssigkeit wieder klar. Die Lösung der Verbindung in Salzsäure wurde nicht augenblicklich von Ammoniak gefällt; nach längerem Stehen bildete sich aber ein krystallinischer Niederschlag (Unterschied von traubensaurem Kalk).

Die quantitativen Bestimmungen gaben die folgenden Resultate :

0,586 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 140° 0,108 Wasser.

0,138 Grm. gaben 0,066 CaCO₃.

0,352 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,296 Kohlen-
säure und 0,100 Wasser.

Demnach in 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet nach C ₄ H ₄ CaO ₆ + H ₂ O
Kohlenstoff	22,93	23,30
Wasserstoff	3,15	2,91
Calcium	19,13	19,41

Unter der Annahme, daß dieser weinsaure Kalk nach der Formel 2 (C₄H₄CaO₆) + 7 H₂O zusammengesetzt ist und bei 140° 5 Mol. Wasser verliert, berechnen sich die folgenden Zahlen :

	Gefunden	Berechnet
Wasser	17,58	17,92.

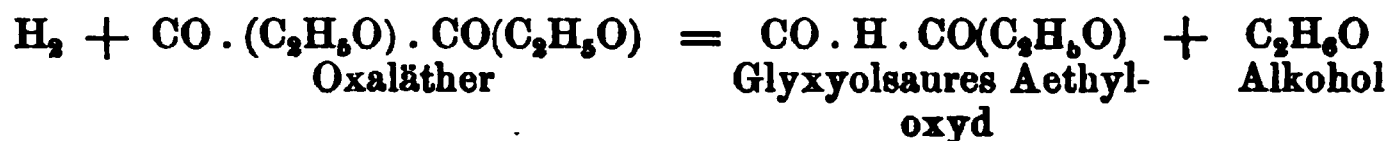
Der weinsaure Kalk bei 150° C. getrocknet soll nach Frisch noch ½ Molecul Wasser enthalten (Gmelin's Hand-
buch, Suppl. 946). Dieser Wassergehalt scheint aus einer Kalkbestimmung berechnet zu sein. Da Frisch sein Salz bei 150° trocknete, ich aber das meinige bei 140°, so erklärt sich wohl aus dieser Temperaturdifferenz der Unterschied von einem halben Molecul Krystallwasser. In den Lehrbüchern findet man angegeben, daß der weinsaure Kalk mit 4 Mol. Wasser kry-
stallisirt, während in dem vorliegenden Salz nur 3½ Mol. ge-
funden wurden. Hierzu will ich nur bemerken, daß über diesen Gegenstand nur wenig Erfahrungen vorliegen, und daß der Wassergehalt überhaupt von den Bedingungen ab-
hängt, unter denen die Krystallisation vor sich geht. So fand Kekulé, daß der aus der Bihrombernsteinsäure dargestellte traubensaure Kalk aus kochendem Wasser mit 3, dagegen aus salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt mit 4 Mol. Wasser
krystallisirt. Die Krystallform ausgenommen ließen sich in sonstigen Beziehungen keine Unterschiede in diesen Salzen mit verschiedenem Wassergehalt bemerken.

Uebrigens zeigen die Eigenschaften und Zusammensetzung des Salzes, dessen Analyse eben beschrieben worden ist, dafs es mit dem weinsauren Kalk identisch ist.

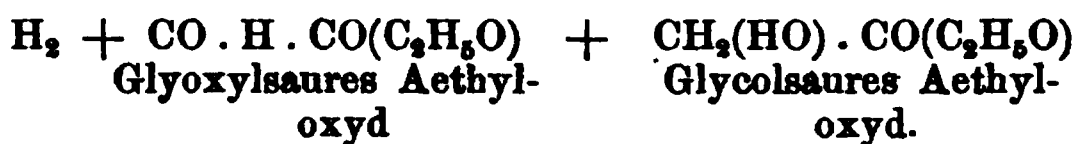
Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so ergibt sich, dafs die Einwirkung des Natriumamalgams auf den mit Alkohol verdünnten Oxaläther in erster Linie darin besteht, dafs glycolsaure und weinsaure Salze entstehen. Diesen Vorgang kann man sich in folgender Weise anschaulich machen. Das Natrium trennt sich von dem Quecksilber und bildet mit Alkohol Natriumalkoholat und Wasserstoff :



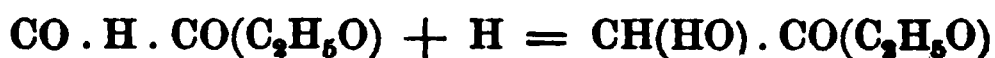
Dieser Wasserstoff wird aber nicht entwickelt, sondern wirkt auf den Oxaläther nach folgender Gleichung :



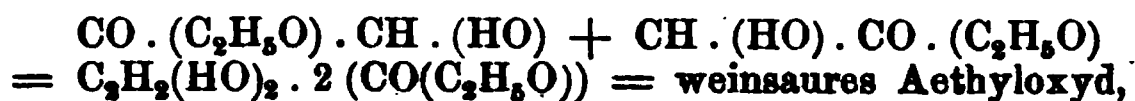
und



Aber diese beiden Wasserstoffatome brauchen sich nicht beide zugleich mit dem glyoxylsauren Aethyloxyd zu verbinden, sie können nach einander in das Molecul des letzteren eintreten. Tritt nur eins ein, so hat man



oder ein ungesättigtes Molecul, welches sich mit einem andern derselben Art im Entstehungszustand zu weinsaurem Aether verbindet :



welches sich dann nach Zusatz von Wasser in Weinsäure und Alkohol zersetzt.

Reactionen dieser Art sind nicht ungewöhnlich. Ich habe mehrfach gezeigt *), dafs die Glyoxylsäure die Eigenschaften

*) Diese Annalen **126**, 152; Quarterly Journal of the Chemical Soc. **12**, 234.

eines Aldehyds und einer Säure besitzt. Die Verwandlung der Glyoxylsäure oder ihres Aethers zu Glycolsäure oder deren Verbindungen entspricht der Verwandlung des gewöhnlichen Aldehyds in Alkohol, die des glyoxylsauren Aethers oder vielleicht der Säure selbst in Weinsäure, der Bildung von Butylenglycol aus dem Aldehyd der Essigsäure und Wasserstoff *). Freilich habe ich kein glyoxylsaurer Salz neben glycolsäuren und weinsäuren Verbindungen angetroffen, weil die Versuchsbedingungen so gehalten waren, daß sich das leicht zersetzbare glyoxylsaure Natron entweder in glycolsäures oder weinsäures Natron umgewandelt haben mußte. An seiner vorübergehenden Bildung aus Oxaläther kann aber wohl nicht gezweifelt werden. Ich habe jedoch wieder Reductionsversuche unter verschiedenen Bedingungen mit glyoxylsauren Salzen anfangen und hoffe bald über dieselben berichten zu können.

Es ist hier besonders zu beachten, daß die weinsäure Verbindung sich direct von dem Oxaläther bildet, und nicht etwa durch Zersetzung eines complexen Moleculs (sogenannte Desoxalsäure) entsteht. Denn wie oben gezeigt, auch nach Zusatz einer zur Zersetzung des Oxaläthers unzureichenden Menge von Natriumamalgam, so daß die wässrige Lösung der aus der alkoholischen Mischung abgeschiedenen Natronsalze saure oder neutrale Reaction besitzt, erhält man durch Zusatz von essigsaurem Kalk zu dieser wässrigen Lösung sogleich einen Niederschlag von weinsäurem Kalk.

Die oben gegebene Ableitung des gefundenen weinsäuren Salzes von dem Oxaläther durch die Zwischenbildung von Glyoxyläther findet eine höchst interessante Stütze in den Versuchen von Brunner**), der, nachdem er die Zusammensetzung der Desoxalsäure festgestellt hatte, zeigte, daß diese

*) Diese Annalen **163**, 310.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 974.

aus 3 Mol. Glyoxylsäure und 1 Mol. Wasserstoff sich zusammensetzt. Es will daher scheinen, daß, gleichgültig ob man mit Natriumamalgam auf reinen oder mit 3 Vol. Alkohol verdünnten Oxaläther wirkt, in beiden Fällen Reduction zu Glyoxyläther stattfindet. Drei Molecule dieses Aethers werden nun, wenn man mit reinem Oxaläther arbeitet, durch Zufuhr von 1 Mol. Wasserstoff in Desoxaläther übergeführt. Operirt man aber mit verdünntem Oxaläther, dann entsteht aus 2 Mol. Glyoxyläther und 1 Mol. Wasserstoff Weinsäureäther und aus 1 Mol. Glyoxyläther und 1 Mol. Wasserstoff Glycoläther.

Die Beziehungen der Desoxalsäure zur Citronensäure und anderen C_6 enthaltenden Körpern will ich hier nicht besprechen.

Erinnert man sich, daß glycolsaure und weinsaure Salze in Pflanzen zusammen gefunden worden sind *), dann gewinnen die obigen Versuche und Betrachtungen eine erhöhte Bedeutung. Gelänge es noch, die Desoxalsäure in den Trauben nachzuweisen, dann könnte man sich über die Bildung dieser Säure in den Pflanzen eine mehr als wahrscheinliche Vorstellung machen.

Die anderen in dieser Abhandlung erwähnten, nicht krySTALLISIRENDEN, durch essigsaures Blei fällbaren Salze will ich nicht in den Kreis dieser Betrachtungen ziehen. Die erwähnten Salze entstehen offenbar durch Vereinigung mehrerer Oxalsäurereste, nähern sich sowohl in Zusammensetzung als Eigenschaften der Zuckersäure. Aber man kann fragen, wo bleibt dann die Glycolinsäure? Offen gestanden, ich weiß es nicht. Ich kann nur sagen, daß ich Monate lang mich abgemüht habe, nach Friedländer's Angaben glycolinsaures Natron darzustellen und daß alle angewandte Mühe vergebens gewesen ist.

*) v. Gorup-Besanez, diese Annalen **161**, 229; Erlenmeyer, Heidelberg. Jahrb. 1866, 257.

Noch eine Bemerkung Friedländer's muß ich hier erläutern. Er hatte die Güte, mir im Jahre 1866 etwas glycolinsaures Natron zu schicken. Das Gewicht desselben mochte ein bis zwei Centigramme betragen. Da das Salz keine charakteristischen Reactionen zeigt, so konnte ich mit der geringen Menge nichts anfangen. Im Jahre 1872 stellte ich mir etwas glycolsaures Natron dar und verglich dasselbe mit den Friedländer'schen Krystallen. Ich konnte keinen Unterschied in den Formen bemerken. Wenn also Herr Friedländer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1871, 710 sagte, es scheine als hätte ich keine Aehnlichkeit zwischen seinem Salz und dem glycolsauren Natron bemerkt, so beruht diese Aussage auf einem Irrthum.

Ueber die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure;

von *Peter Griess*.

(Eingelaufen den 26. December 1872.)

Schon vor ungefähr fünf Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, daß die Amidobenzoësäure, welche sich durch Reduction der rohen, nach der Gerland'schen Methode dargestellten Nitrobenzoësäure bildet, oft kleine Mengen von Anthranilsäure beigemengt enthält *). Obwohl es nun sofort nahe lag, zu vermuthen, daß die so auftretende Anthranilsäure sich von einer noch unbekannten, beim Nitriren der

*) Ich habe diese Beobachtung nie veröffentlicht; ich erinnere mich aber, seiner Zeit Herrn Dr. H. Hübner brieflich davon Mittheilung gemacht zu haben.

Benzoësäure mit der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure zu gleicher Zeit entstehenden dritten Modification der Nitrobenzoësäure *) ableiten müsse, so hatte ich es doch bisher unterlassen, diese Vermuthung auch durch den Versuch zu bestätigen. Mittlerweile ist nun aber diese neue, bei der Reduction Anthranilsäure liefernde Nitrobenzoësäure von Beilstein und Kuhlberg entdeckt und unter dem Namen Metanitrobenzoësäure beschrieben worden **). Sie erhielten dieselbe aus der von ihnen gleichfalls entdeckten Metanitrozimmtsäure durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Von der gewöhnlichen — Orthonitrobenzoësäure — ist die Metanitrobenzoësäure nach den Angaben dieser Chemiker besonders in so fern verschieden, dafs sie in Wasser viel leichter löslich ist, und derselbe Unterschied in der Löslichkeit findet auch, und zwar in einem noch höheren Grade, zwischen den Baryumsalzen beider Säuren statt. War die oben ausgesprochene Vermuthung richtig, so mufste es, mit Berücksichtigung dieser Unterschiede, nun auch ein Leichtes sein, die Metanitrobenzoësäure aus dem rohen Nitrobenzoësäuregemische ~~abzuscheiden~~ abzuscheiden. Es ist mir dieses in der That sofort gelungen.

Zum Nitriren der Benzoësäure habe ich mich, wie angegeben, der vorzüglichen Gerland'schen Methode bedient, indem ich ein inniges Gemische von 1 Theil Benzoësäure und 2 Theilen Salpeter unter Umrühren mit 3 Theilen englischer Schwefelsäure ***) versetzte und dann noch so lange gelinde

*) Die zweite isomere Modification der Nitrobenzoësäure ist bekanntlich die durch Oxydation des Paranitrotoluols entstehende Paranitrobenzoësäure.

) Diese Annalen **163, 134.

***) Gerland nimmt auf dieselben Gewichte von Benzoësäure und Salpeter nur zwei Theile Schwefelsäure. Die Anwendung einer gröfseren Menge der letzteren ist aber vorzuziehen, weil man dann sicher ist, eine vollständigere Nitrirung zu erzielen.

erhitzte, bis sich die gebildeten Nitrobenzoësäuren als ölige Schicht auf der Oberfläche des entstandenen sauren schwefelsauren Kali's abgeschieden hatten. Läßt man nun erkalten, so erstarren die Nitrobenzoësäuren zu einem festen Kuchen, der sich leicht von der unterliegenden Salzmasse abheben läßt. Diesem noch anhängende Verunreinigungen werden am Besten auf die Weise entfernt, daß man denselben mit ein wenig Wasser noch einmal zum Schmelzen erhitzt und letzteres dann nach abermaligem Erkalten durch Filtration entfernt.

Um dem so erhaltenen Nitrobenzoësäuregemisch die Metanitrobenzoësäure vollständig zu entziehen, ist es nöthig, dasselbe wenigstens dreimal, und zwar jedesmal mit beiläufig seiner doppelten Menge Wasser auszukochen. Natürlich wird durch das kochende Wasser zu gleicher Zeit auch eine nicht unbedeutliche Menge Orthonitrobenzoësäure in Auflösung genommen; allein letztere läßt sich leicht entfernen, wenn man von der sehr ungleichen Löslichkeit der Baryumsalze dieser Säuren in kaltem Wasser Gebrauch macht. Neutralisirt man deshalb die vereinigten wässerigen Auszüge kochend heiß mit Barytwasser und läßt man darauf erkalten, so krystallisirt das orthonitrobenzoësaure Baryum zum bei weitem größten Theile aus, während das metanitrobenzoësaure Baryum vollständig in Auflösung verbleibt. Wird nun vom orthonitrobenzoësauren Baryum abfiltrirt, das Filtrat dann weit eingedampft und nachher einige Zeit der Ruhe überlassen, so wird der Rest dieses Salzes abgeschieden. Man filtrirt nun wiederum, engt auf dem Wasserbade zum Syrup ein und läßt abermals erkalten, worauf derselbe zu einer krystallinischen Masse von metanitrobenzoësaurem Baryum erstarrt. Zur vollständigen Reinigung dieses Salzes ist es übrigens nöthig, dasselbe noch einige Male mit ein wenig Wasser, mit Anwendung von etwas Thierkohle, umzukrystallisiren.

Bei der eben beschriebenen Reinigungsmethode des metanitrobenzoësauren Baryums wurde vorausgesetzt, dass dasselbe ausser orthonitrobenzoësaurem Baryum keine weiteren Verunreinigungen enthält. Sollte jedoch, was sich sehr häufig ereignet, die Nitrirung der Benzoësäure nicht ganz vollständig gewesen sein, so findet man, dass demselben ausserdem auch noch eine mehr oder minder grosse Menge von benzoësaurem Baryum beigemengt ist. Da jedoch auch dieses letztere Salz (welches in weissen Blättchen krystallisirt) in kaltem Wasser viel schwerer löslich ist, wie das metanitrobenzoësaure Baryum, so kann es ebenfalls ohne besondere Schwierigkeit entfernt werden.

Hinsichtlich der Eigenschaften des metanitrobenzoësauren Baryums kann ich den Angaben von Beilstein und Kuhlberg nur wenig hinzufügen. Sie sagen, dass es beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung an der Luft strahlenförmige Krystallgruppen bilde. In Krystallgruppen, die man als strahlig bezeichnen konnte, welche sich aber bei näherer Betrachtung als Anhäufungen rhombischer Blättchen zu erkennen gaben, habe auch ich dieses Salz erhalten; allein fast immer nur dann, wenn es sich beim Erkalten seiner concentrirten wässerigen Lösung abschied. Liefs ich dagegen seine wässerige Lösung freiwillig an der Luft verdampfen, so krystallisirte es stets in honiggelben, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche oft eine beträchtliche Grösse erreichten. So habe ich z. B., obwohl ich nur mit verhältnissmässig geringen Quantitäten arbeitete, doch einzelne Krystalle erhalten, die über 2 Grm. schwer waren.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Salzes, welche, wie man sieht, die von Beilstein und Kuhlberg für dasselbe aufgestellte Formel $(C_7H_4[NO_2]O_2)_2, Ba + 3H_2O$ bestätigen.

I. 0,580 Grm. zwischen Fließpapier getrocknet verloren bei 110°
0,0605 Wasser.

II. 0,554 Grm. eben so behandelt verloren 0,058 Wasser.

I. 0,5193 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,220 kohlensaures
Baryum.

II. 0,496 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,208
kohlensaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden		Beilstein und Kuhlberg
			I.	II.	
$2(\text{C}_7\text{H}_4[\text{NO}_2]\text{O}_2)$	332	—	—	—	—
Ba	137	29,17	29,45	29,16	28,90
$3\text{H}_2\text{O}$	54	10,34	10,43	10,47	10,00
	523.				

Auch bezüglich der freien Metanitrobenzoësäure stimmen meine Beobachtungen mit denen von Beilstein und Kuhlberg im Allgemeinen sehr gut überein, jedoch habe ich den Schmelzpunkt derselben um 4 Grade höher wie sie, nämlich bei 145° gefunden *). Diese Forscher bemerken ferner, daß die Säure aus Wasser in Nadeln krystallisire; mitunter aber sind diese Nadeln sehr verkürzt und sie erscheinen dann als mikroskopische Säulen oder Prismen. In Prismen von beträchtlicher Größe und von schwach gelblicher Farbe, oder auch in scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln erhält man die Säure, wenn man deren alkoholische Lösung freiwillig an der Luft verdunsten läßt. Nicht selten kommt es auch vor, daß dieselbe in zarten, perlmutterglänzenden, vier- oder sechsseitigen Blättchen krystallisirt, jedoch scheint dieses nur dann der Fall zu sein, wenn sie nicht vollkommen rein ist.

Als besonders charakteristisch für die Metanitrobenzoësäure möchte auch noch deren intensiv süßser, zuckerartiger

*) Ich habe den Schmelzpunkt der Metanitrobenzoësäure wohl fünf- bis sechsmal genommen, wobei ich mich jedesmal eines anderen Präparates bediente, ihn aber stets bei derselben Temperatur (145°) gefunden. Die Orthonitrobenzoësäure dagegen schmilzt, nach meinen Beobachtungen, bei 140°. Die Paranitrobenzoësäure, nach Fischer und Mills, bei 236 bis 240°.

Geschmack zu erwähnen sein, welcher, und zwar vielleicht in einem noch höheren Grade, auch ihren Salzen eigen ist. Sie unterscheidet sich in dieser Beziehung sehr auffallend von den beiden ihr isomeren Säuren : der Orthonitrobenzoësäure und Paranitrobenzoësäure, welche beide, namentlich aber die letztere, wie ja auch fast alle anderen aromatischen Nitroverbindungen, intensiv bitter schmecken.

Eben so wie Beilstein und Kuhlberg es mit der von ihnen dargestellten Metanitrobenzoësäure gethan, habe ich auch die nach meiner Methode gewonnene Säure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anthranilsäure übergeführt, deren Schmelzpunkt auch ich bei 143° fand. Dafs auch die so erhaltene Anthranilsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in bekannter Weise Salicylsäure liefert, ist natürlich von selbst verständlich.

Was schliesslich auch noch das Mengenverhältnifs, in welchem die Metanitrobenzoësäure bei der beschriebenen Darstellung entsteht, anbelangt, so kann ich darüber leider keine vollkommen zuverlässigen Angaben machen, jedoch glaube ich von der Wahrheit nicht sehr entfernt zu sein, wenn ich dieses zu ungefähr 2 pC. von der der Nitrirung unterworfenen Benzoësäure annehme. Es ist dieses allerdings nur eine sehr geringe Ausbeute. Bedenkt man aber, dafs auch die Methode ihrer Darstellung aus nitrirter Zimmtsäure verhältnifsmäfsig nur sehr wenig ergiebig zu sein scheint, und dafs dieselbe ausserdem jedenfalls viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, so möchte es, ganz abgesehen von dem hohen Preise der Zimmtsäure, vorläufig doch unentschieden bleiben, welches Verfahren der Gewinnung dieser Säure den Vorzug verdient.

Ueber die Umwandlung von Aethylnaphtalin in Acenaphten;

von *Berthelot* und *Bardy* *).

Das Aethylnaphtalin wurde von Fittig und Remsen aus Bromnaphtalin und Aethyljodür mittelst Natrium dargestellt; es läßt sich betrachten als Verbindung von Aethylen und Naphtalin



seine Zusammensetzung differirt nur um zwei Aeq. Wasserstoff von der der Acenaphtens



Das letztere ist ein schön krystallisirender Körper, der von Berthelot synthetisch durch Einwirkung von Aethylen oder Acetylen auf Naphtalin bei Rothgluth dargestellt wurde; es findet sich auch im Steinkohlentheer. Den Verfassern ist es gelungen, das Aethylnaphtalin in Acenaphten zu verwandeln, und zwar mittelst derselben Methoden, durch welche Berthelot eine analoge Reaction, die Ueberführung von Aethylbenzol in Styrol, bewirkte.

Aethylnaphtalin erleidet keine merkliche Veränderung, wenn man es durch eine zur dunklen Rothgluth erhitzte Glasröhre treibt; leitet man es dagegen durch ein hellroth glühendes Porcellanrohr, so wird es vollständig oder fast vollständig zersetzt; es bildet sich viel Naphtalin, wie zu erwarten war und eine bemerkliche Menge von Acenaphten. Letzteres wurde durch wiederholte fractionirte Destillation abgeschieden, schliesslich durch langsame Sublimation in glänzenden schief auf die Gefäßwand aufgewachsenen Nadeln vollkommen rein erhalten und an seinen Haupteigenschaften, namentlich an der

*) Compt. rend. 74, 1463.

charakteristischen, in schönen rothen und leicht löslichen Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche es mit Dinitrooxanthracen bildet, als Acenaphten erkannt.

Behandelt man Aethylnaphtalin bei 180° mit 2 Aeq. Brom, so erhält man gebromtes Aethylnaphtalin, welches die Eigenschaften eines Aethers hat, sich aber durch Destillation nicht reinigen läßt. Da es sich hauptsächlich um die Ueberführung des Aethylnaphtalins in Acenaphten handelte, wurde das Rohproduct direct bei 100° mit alkoholischem Kali behandelt. Nach zwölfstündiger Einwirkung, wobei sich viel Bromkalium abgeschieden hatte, wurde der Inhalt der Digerirflaschen in Wasser gegossen. Das abgeschiedene schwerere Oel wurde fractionirt, lieferte jedoch nur flüssige Producte. Jede Fraction, besonders die gegen 300° übergegangene, gab mit alkoholischer Pikrinsäurelösung reichlichen Niederschlag. Der gegen 300° flüchtige Theil gab eine rothe, der des Acenaphtens ähnliche Pikrinsäureverbindung; bei der Zersetzung mit Ammoniak lieferte dieselbe immer noch ein flüssiges Product, das jedoch nach einiger Zeit Krystalle absetzte. Nach dem Abpressen und Sublimiren gaben diese Krystalle mit Dinitrooxanthracen die schönen rothen Nadeln, welche für Acenaphten so charakteristisch sind. Diese Bildung des Acenaphtens findet statt gemäß der Gleichung :



Die Ausbeute an Acenaphten ist nicht sehr beträchtlich. Immerhin beweist seine Bildung, daß das Aethylnaphtalin ein Hydrür des Acenaphtens ist; sie giebt zugleich einen neuen Beleg für die Uebereinstimmung der Zersetzungen, welche die Körper auf nassem Weg erleiden, mit den durch hohe Temperatur bewirkten Reactionen.

Ueber einige neue Derivate der Sulfocarbaminsäure;

von *H. Hlasiwetz* und *J. Kachler*.

(Eingelaufen den 14. December 1872.)

Ketone (Aceton) und Aldehyde (Acetaldehyd, Bittermandelöl, Zimmtöl . . .) geben mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zusammengebracht eigenthümliche charakteristische, wenngleich noch nicht in gröfser Anzahl untersuchte Verbindungen. Die erste derselben hat vor vielen Jahren der Eine von uns aus dem Aceton dargestellt und beschrieben *). Mit ihr hat sich später auch Städeler **), und zuletzt E. Mulder ***) beschäftigt, der ihr die Formel $C_{10}H_{20}N_2S_2$ und den Namen „sulfokohlensaures Acetonin“ gab. Durch die zum grofsen Theil schon veröffentlichten Untersuchungen des Andern von uns über den Campher und seine Derivate †) hat sich ferner nerausgestellt, dafs sich die Verhältnisse dieses Körpers am Besten erklären lassen, wenn man ihm eine ketonartige Formel giebt ††). Diefs war die Veranlassung, dafs wir versuchten, ob der Campher auch im Stande sei, nach Art des Acetons sich mittelst Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in eine krySTALLisirte, schwefel- und stickstoffhaltige Verbindung umzuwandeln.

Dabei haben wir zunächst eine merkwürdige Thatsache gefunden. Der Campher geht zwar eine solche Verbindung

*) Hlasiwetz, diese Annalen **76**, 294.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1853, 399.

***) Daselbst f. 1867, 396.

†) Kachler, diese Annalen **159**, 281; **163**, 259; **164**, 75.

††) Diese Annalen **164**, 92.

nicht ein; allein es bildet sich, wenn Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Campher auf einander einwirken, eine Verbindung aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, die nicht entsteht, wenn der Campher nicht zugegen ist *).

Er wirkt also hier, um eine etwas veraltete Bezeichnung zu gebrauchen, nur katalytisch, oder durch Contact. Wir haben dann, nachdem dieses Ergebniss festgestellt war, weiter ermittelt, dafs die Rolle des Camphers bei diesem Vorgang auch andere Verbindungen, z. B. Phenol, Benzylalkohol . . . übernehmen können.

Ohne diese Erscheinung, für die uns kein ganz analoger Fall bekannt ist, erklären zu können, beschränken wir uns heute darauf, die entstehende Verbindung und einige ihrer Derivate zu beschreiben, die so geartet sind, dafs sich eine grofse Anzahl ähnlicher voraussehen läfst.

In folgender Weise gewinnt man sie leicht und ziemlich reichlich.

Man beschickt eine Anzahl weitmündiger Flaschen mit gläsernen Stöpseln (Präparatengläser) mit einem Gemisch einer Lösung von Campher in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, so dafs jedes Glas 2 Grm. Campher, 20 Grm. Schwefelkohlenstoff und 40 Grm. Aetzammoniak gewöhnlicher Stärke enthält und etwa zur Hälfte damit gefüllt ist.

Nachdem man gut durchgeschüttelt hat, läfst man an einem kühlen Ort stehen.

Nach 3 bis 10 Stunden beginnt nun die Ausscheidung von Krystallen, die etwa die Gröfse eines Hanfkorns erreichen und den Boden der Flaschen bedecken.

*) Nach E. Mulder können Schwefelkohlenstoff und Ammoniak für sich geben :

$\text{CS}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}$
Sulfokohlensaures
Ammoniak

$\text{CH}_3(\text{NH}_4)\text{NS}_2$
Sulfocarbaminsaures
Ammoniak

$\text{CN}(\text{NH}_4)\text{S}$
Schwefelcyan-
ammonium.

Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1867, 897.

Wenn sie sich nicht mehr vermehren, gießt man die Flüssigkeitsschichten (von denen die untere gelbliche allen Campher unverändert enthält) mit der Vorsicht ab, daß die obere orangerothe ammoniakalische mit den Krystallen nicht in Berührung kommt, die durch sie wieder aufgelöst werden würden.

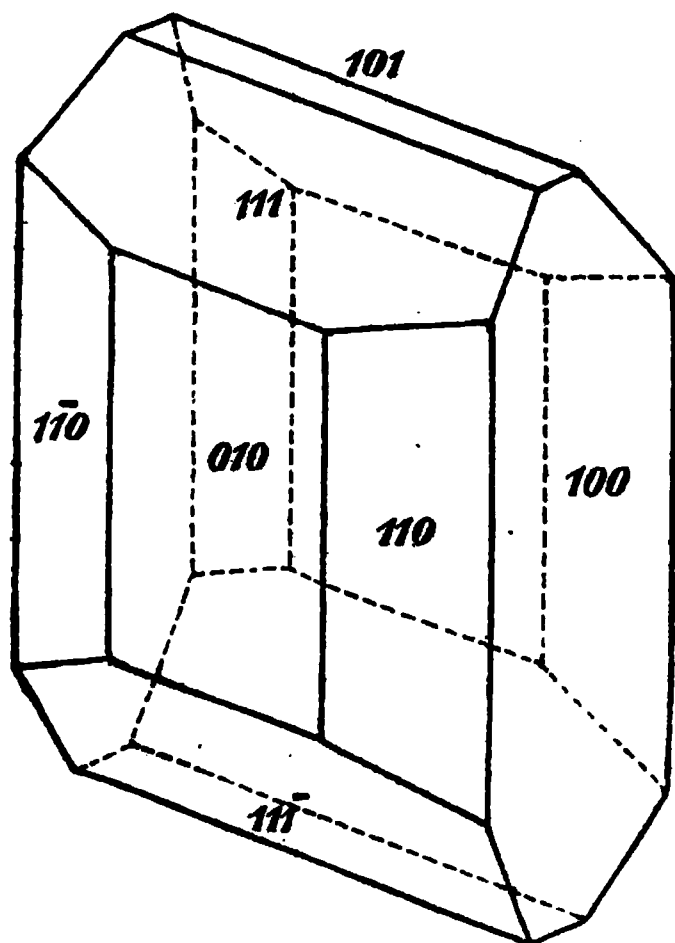
Die Krystalle bringt man auf dicke Lagen weisses Fließpapier und läßt sie an der Luft liegen, bis sie ihre ursprüngliche gelbliche Farbe verloren haben und fast farblos geworden sind. Sie sind dann körnig, glänzend, von schwach hepatischem Geruch, den sie jedoch beim Umkrystallisiren verlieren.

Man löst sie dann in der kleinsten Menge Wasser auf, filtrirt und läßt die ölige Lauge über Kalihydrat oder Aetzkalk stehen. Nach kurzer Zeit schießen nun prächtig ausgebildete grofse farblose Krystalle an, über deren Formverhältnisse uns Herr Prof. Ditscheiner die nachstehenden Angaben zu machen so gefällig war.

„Krystallsystem : schiefprismatisch.

Beobachtete Flächen :

111 . 101 . 010 . 110 . 100.

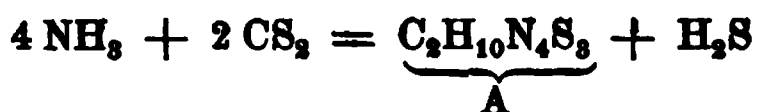


Die Krystalle, obwohl in der Lösung ziemlich gut spiegelnd, werden an der Luft so rasch feucht, daß eine Winkelmessung mit dem Reflexionsgoniometer nicht vorgenommen werden konnte. Ein eigenthümlich triklinisches Ansehen haben die Krystalle deswegen, weil eine der Flächen 111 . 111̄ meist viel gröfser entwickelt erscheint, als die anderen.“

Die zerdrückten, im Vacuo getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse (die wegen des hohen Schwefelgehalts mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden muß und trotzdem nicht ganz scharfe Zahlen liefert) folgende Werthe :

	Gefunden		$C_2H_{10}N_4S_3$
C	12,2	12,4	12,9
H	5,7	5,9	5,4
N	29,8	29,2	30,1
S	52,1	—	51,6

Hieraus ergibt sich als einfachste Bildungsgleichung der Verbindung die vorläufig mit A bezeichnet sei :



Sie ist sehr zersetzlich. Selbst im zugeschmolzenen Rohr werden die getrockneten Krystalle, die nur einen schwachen Stich ins Gelbliche haben, nach und nach dunkler gelb und matt. Ihre Auflösung in Wasser, bei der sich die Flüssigkeit stark erkältet, erfolgt dann mit Hinterlassung von Schwefel.

Die wässrige Lösung wird von Salzsäure in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen aber entwickelt sich stürmisch Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; dabei trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, und sie enthält, davon abfiltrirt, viel Schwefelcyanammonium.

Salpetersäure oxydirt die Substanz mit großer Heftigkeit. Mit Aetzkali erwärmt entwickelt sich sofort reichlich Ammoniak.

Silbernitrat und lösliche Bleisalze geben gelbliche Niederschläge, die sich jedoch schnell in Schwefelmetalle umsetzen und schwarz werden.

Kupfervitriollösung dagegen erzeugt einen haltbaren canariengelben schweren Niederschlag, der sich mit Wasser gut auswaschen läßt, und dessen Zusammensetzung beweist, daß die ursprünglichen Krystalle die dieser Kuperverbindung entsprechende Ammoniumverbindung sind :



Die Analyse gab :

	Gefunden	$\text{C}_2\text{H}_2\text{CuN}_2\text{S}_3$
C	10,9	11,2
H	1,0	0,9
Cu	30,0	29,7
N	14,0	13,1
S	44,6	44,9.

Schwefelwasserstoff zersetzt dieses Kupfersalz nicht und die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3$ konnte nicht isolirt werden.

Am Interessantesten ist die Umsetzung der Krystalle (A), wenn man ihre Lösung mit schwachen Oxydationsmitteln behandelt.

Eisenchlorid eignet sich hierzu am Besten.

Säuert man eine verdünnte Lösung der Krystalle mit Salzsäure stark an *) und fügt eine gleichfalls sehr verdünnte Lösung von Eisenchlorid hinzu, so erfolgt sofort die Ausscheidung benzoëssäureähnlicher glänzender Blättchen (B).

Dabei giebt die Flüssigkeit da, wo die Eisenlösung eintröpfelt, die blutrothe Reaction der Schwefelblausäure, die aber sofort wieder verschwindet und erst dann bleibend wird, wenn die ganze ursprüngliche Verbindung umgesetzt ist. Die Reaction ist so scharf, dafs man sie quantitativ wie einen Titirversuch zu Ende führen kann. Die ausgeschiedenen Krystalle (B) werden am Besten durch feine Leinwand abgeseiht und so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis die Waschwasser weder auf Silbersolution noch auf Eisenchlorid mehr reagiren.

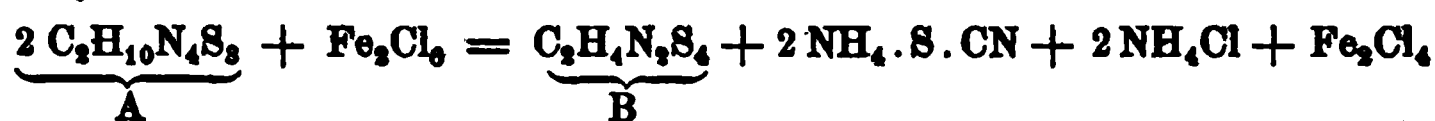
Die von den Krystallen ablaufende Flüssigkeit enthält Schwefelcyanammonium, Salmiak und Eisenchlorür.

*) Ohne Salzsäurezusatz entsteht in der Lösung mit Eisenchlorid ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen.

Die Krystalle sind nach dem Trocknen fast farblose, perlglänzende weiche Schuppen (mikroskopisch betrachtet rhombische Blättchen), gänzlich unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol. Sie konnten bei 100° C. getrocknet werden und gaben bei der Analyse :

	Gefunden		$C_2H_4N_2S_4$
C	13,7	13,4	13,0
H	2,4	2,5	2,2
N	15,6	15,5	15,2
S	69,1	—	69,6.

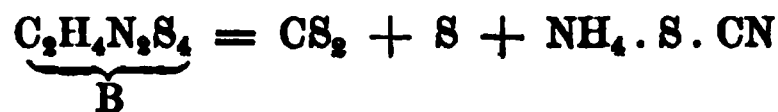
Man hat daher für die Bildung dieser Verbindung (B) aus den Krystallen (A) :



Charakteristische Verbindungen haben wir von dieser Substanz nicht erhalten; wohl aber läßt sich aus der einfachen und präzisen Art, wie sie sich zersetzt, ein Schluss auf ihre Zusammensetzung machen.

Kocht man sie nämlich mit Wasser in einem Kölbchen, das ein Abzugsrohr besitzt, welches man in kaltes Wasser tauchen läßt, so entwickelt sich Schwefelkohlenstoffdampf, der sich im Wasser zu Tropfen condensirt, die Flüssigkeit im Kölbchen wird trüb von ausgeschiedenem Schwefel, und davon abfiltrirt findet man in ihr nichts als Schwefelcyanammonium.

Die Umsetzung erfolgt also nach der Gleichung :



Anilinverbindung.

Eine der aus den Krystallen A erhaltenen gelben Kupferverbindung correspondirende Anilinverbindung entsteht in einfachster eleganter Weise beim bloßen Vermischen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.

In dem zunächst klaren Gemisch beginnt in der kürzesten Zeit Bildung prismatischer Krystalle, die meist so rasch fort-

schreitet, dafs nach einigen Minuten das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt ist.

Auch diese Verbindung ist ziemlich leicht zersetzlich und man reinigt sie am Besten nur durch Waschen mit Aether, nachdem man die Mutterlaugen abgepresst hat. Dadurch wird sie völlig farblos.

In siedendem Alkohol ist sie löslich und krystallisirt zum Theil in schönen glasglänzenden soliden Prismen wieder heraus; diese aber sind schon durchwachsen mit blätterigen, benzoësäureartigen Krystallen eines Zersetzungsproductes, in welches sich diese Anilinverbindung sofort gänzlich verwandelt, wenn man sie mit Wasser zum Kochen erhitzt. Unmittelbar, nachdem sie sich darin gelöst hat, erfüllt sich die Flüssigkeit mit dieser zweiten Verbindung, während Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entweicht.

Die Anilinverbindung hat die Formel $C_{14}H_{18}N_4S_3$:

	Gefunden	Berechnet
C	49,3	49,7
H	5,9	5,3
N	16,1	16,6
S	29,0	28,4

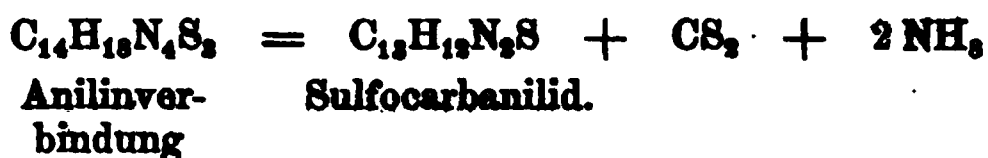
Für das Zersetzungsproduct wurde gefunden $C_{13}H_{12}N_2S$ und dasselbe als identisch erkannt mit dem Sulfocarbanilid von Hoffmann *), für welches es keine einfachere und kürzere Darstellungsweise giebt, als die oben beschriebene.

Die Analyse bestätigte die Formel :

	Gefunden	$C_{13}H_{12}N_2S$
C	68,2	68,4
H	5,6	5,3
N	—	12,3
S	14,1	14,0

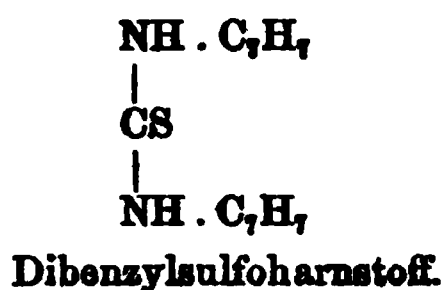
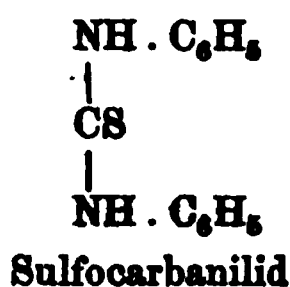
*) Diese Annalen 70, 129.

Man hat sonach :



So wie mit dem Anilin entstehen correspondirende Derivate auch leicht mit anderen aromatischen Aminen, wie Tolidin, Naphtalidin u. s. w.

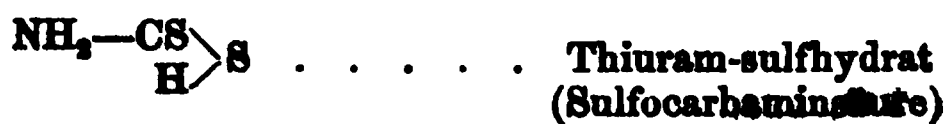
Dem Sulfocarbanilid (Diphenylsulfoharnstoff) ist der Dibenzylsulfoharnstoff homolog, den kürzlich J. Strakosch (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 696) dargestellt und beschrieben hat :

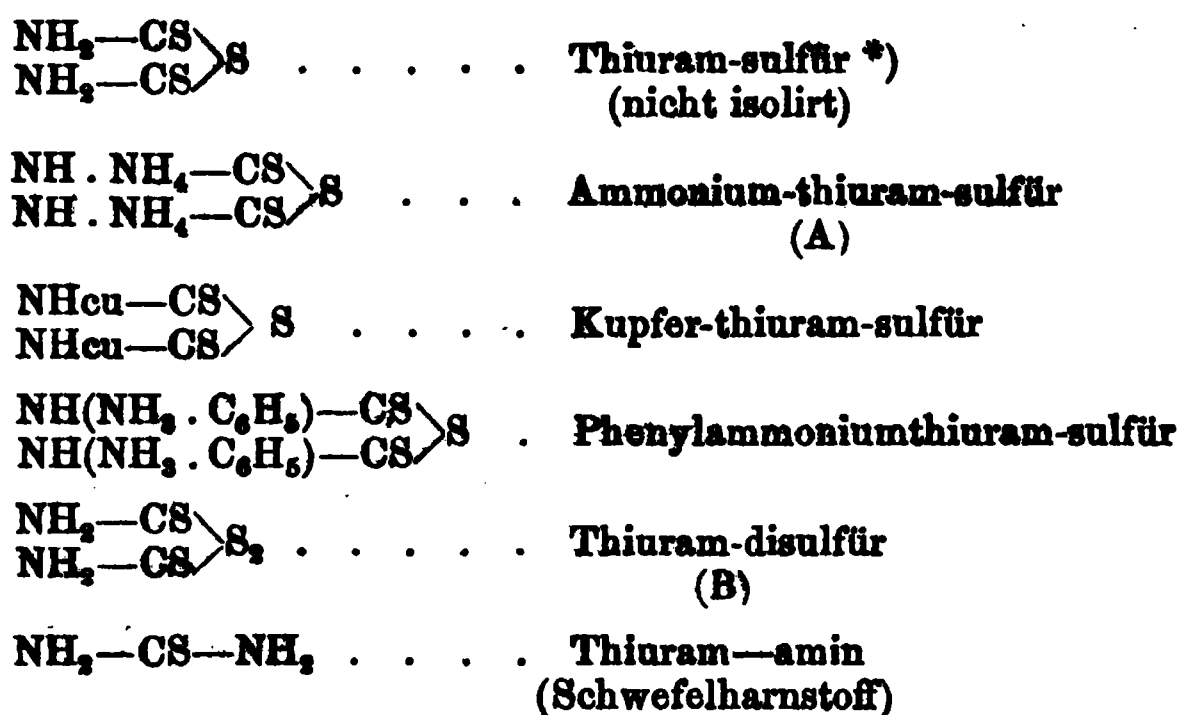


In Beziehung auf ihre Constitution schliessen sich die beschriebenen neuen Verbindungen eng an die Sulfocarbaminsäure und den Schwefelharnstoff an.

Wenn sich auch die den untersuchten Ammonium-, Kupfer- und Anilinverbindungen correspondirende Wasserstoffverbindung nicht darstellen liefs, so mufs sie doch als ihnen zu Grunde liegend angenommen werden, und diese verhielte sich dann zu der Sulfocarbaminsäure wie Aethylsulfür zum Mercaptan, oder besser wie ein Anhydrid zu seinem Säurehydrat.

Um diese Verbindungen, deren aus der Constitution abgeleitete Namen lang und schleppend sind, kurz zu benennen, sei die allen gemeinsame Gruppe $\text{NH}_2 - \text{CS} -$ als „Thiuram“ (von *Θειον*, urea und Ammonium) bezeichnet und man hat dann :





Man erkennt eine gewisse Analogie der Constitution des Ammonium- und des Kupferthiuramsulfürs mit den Kobaltamin- und ähnlichen Verbindungen, und dafür spricht auch, dafs das Kupfersalz sich mit Schwefelwasserstoff nicht zersetzt.

Wien, im December 1872.

Bildung von Acetylen durch die dunkle Entladung; von *M. Berthelot* **).

Acetylen bildet sich bekanntlich, wenn man durch den Dampf irgend einer organischen Verbindung anhaltend elektrische Funken schlagen läfst. Verfasser stellte schon vor mehreren Jahren Versuche über die Einwirkung der dunklen Entladung auf die Acetylenbildung an; er benutzte dazu den Babo'schen Apparat, in welchem die stark gespannte Elec-

*) Nach der gewöhnlichen Terminologie „Sulfocarbaminsäure - ansulfhydrid.

**) Compt. rend. 74, 1462.

tricität sich ohne Funken durch eine dicke Glasschicht entladet; durch die Röhren wurde mit Kohlenwasserstoffdampf beladener Wasserstoff geleitet. Es wurde in der That etwas Acetylen erhalten, jedoch bei mehr als einstündiger Dauer des Versuchs nur in kaum merkbaren Spuren. Neuerdings wiederholte Verfasser diesen Versuch mit dem Houzeau'schen Ozonapparat. Die Entladung fand dabei mit nicht sehr leuchtenden, immerhin aber mit wirklichen Funken statt, die bei einiger Aufmerksamkeit nicht zu verkennen waren. Auch hier bildete sich Acetylen, zwar immer noch wenig, aber doch viel mehr als mit dem Apparat von Babo, obwohl bei dem letzteren der Strom sicherlich sehr viel stärker gewesen war.

Verfasser schließt aus diesen Versuchen, daß die Verschiedenheit zwischen den chemischen Wirkungen der dunklen und der leuchtenden Entladung durch die Verschiedenheit der Temperaturen bedingt sei. Die Entladung mit Funken erzeugt eine viel höhere Temperatur, und je höher die Temperatur desto mehr Acetylen bildet sich, wie ja ganz allgemein das Acetylen durch Einwirkung von Hellrothgluth oder Weißgluth auf Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugt wird.

Ozon dagegen kann bei hoher Temperatur nicht entstehen, da es durch diese zerstört wird; es bildet sich daher in um so größerer Menge, je mehr man bei der electrischen Entladung leuchtende Funken und die mit diesen verbundene Temperaturerhöhung vermeidet.

Auch die Beobachtungen von Arn. Thenard über die Zersetzung der Kohlensäure stimmen mit dieser Ansicht überein. Thenard fand nämlich, daß die Kohlensäure durch die dunkle Entladung in dem Houzeau'schen Apparat nur langsam zersetzt wird. In dem Apparat von Babo wäre die Zersetzung ohne Zweifel noch langsamer, während bekanntlich durch starke Funken die Kohlensäure rasch zersetzt wird.

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons;

von *Rud. Boettger* und *Theodor Petersen*.

[Eingelaufen den 13. October 1872 *).]

Z w e i t e r T h e i l.

Vor einiger Zeit **) haben wir gezeigt, daß das Anthrachinon durch concentrirte Salpeter-Schwefelsäure leicht in dasjenige Dinitroanthrachinon verwandelt werden kann, welches die beiden Nitrogruppen in der Alizarinstellung enthält, auch mehrere Derivate desselben damals beschrieben. Inzwischen ist es uns gelungen, das Anthrachinon direct mit Salpetersäure einmal zu nitriren, zu welchem Ende allerdings eine längere und energische Einwirkung der Säure nothwendig ist, ferner mehrere bemerkenswerthe Abkömmlinge dieses Mononitroanthrachinons, welches wir, da es mit Leichtigkeit durch Salpeter-Schwefelsäure noch einmal nitriert und in unser α -Dinitroanthrachinon verwandelt wird und wie wir sehen werden NO_2 offenbar an derselben Stelle, wie das bekannte Oxyanthrachinon OH enthält, mit α bezeichnen, zu erhalten.

5) α -Mononitroanthrachinon, $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{O}_3$.

Um Anthrachinon einmal zu nitriren, wird es in wenigstens der sechsfachen, besser zehn- bis zwölffachen, oder selbst noch größeren Menge Salpetersäure von 1,48 bis 1,50 spec. Gewicht in der Wärme aufgelöst und die Auflösung bei Anwendung kleiner Mengen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden, bei größeren

*) Auf Wunsch der Verfasser zurückgelegt.

D. R.

**) Diese Annalen 160, 145.

Mengen entsprechend länger in lebhaftem Sieden erhalten. Nachdem schüttet man die Flüssigkeit in ein Uebermaß von kaltem Wasser und wascht die ausgefallenen, sehr blafsgelben Flocken mit Wasser. Die Darstellung ist also sehr einfach, indessen fällt das Product, wenn nicht lange genug gekocht war, natürlich etwas chinonhaltig aus. Weitere Oxydationsproducte bilden sich daneben bei Anwendung reinen Chinons, welches übrigens schwieriger zu erhalten ist, als man glauben sollte, nur in ganz unwesentlicher Menge, auch konnten wir bislang kein Isomeres in unserem Nitrokörper entdecken.

Das α -Mononitroanthrachinon stellt nach dem Trocknen ein hellgelbes, wie die meisten Anthrachinonverbindungen ziemlich electrisches Pulver dar. Es sublimirt in höherer Temperatur leicht in sehr feinen blafsgelben, bis beinahe weissen Nadelchen, welche bei 230° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist nicht löslich in Wasser, kaum in Aether, sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigäther, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, ferner in Eisessig, woraus es hübsch in feinen Nadeln krystallisirt, leicht endlich mit bräunlich-gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

1. 0,8135 Grm. lieferten 0,7611 CO_2 und 0,0802 H_2O .

2. 0,4038 Grm. lieferten 20,8 CC. feuchten Stickstoff bei $21,4^{\circ}$ und 761 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden	
			1.	2.
C_{14}	168	66,40	66,21	—
H_7	7	2,77	2,84	—
N	14	5,53	—	5,72
O_4	64	25,30	—	—
	253	100,00.		

In concentrirter Salpeter - Schwefelsäure aufgelöst und gelinde erwärmt verwandelt es sich leicht und vollständig in α -Dinitroanthrachinon, welches aus der Säurelösung alsbald zum Theil ausfällt.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des α -Mononitroanthrachinons zu schmelzendem Alkali. *Es wird hierbei sehr reichlich Alizarin erzeugt, jedoch auch eine gewisse Menge Anthrachinon zurückgebildet.* (Unser zweites Verfahren der Bereitung künstlichen Alizarins.)

6) α -Monamidoanthrachinon, $C_{14}H_7(NH_2)O_2$.

Eben so leicht wie das dinitrirte kann unser mononitriertes Anthrachinon durch reducirend wirkende Substanzen amidirt werden. Wir bedienen uns zu dem Ende mit Vorliebe wiederum des Natriumsulfhydrats. Man erwärmt feinpulveriges Mononitroanthrachinon mit einer mäßig concentrirten wässrigen Auflösung des Sulfosalzes. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, doch nicht so lebhaft, wie bei Anwendung unseres Dinitrokörpers, sodann unter Abscheidung von mehr oder weniger roth gefärbten Flocken violett. Man erhält eine Zeitlang im Kochen, verdünnt mit Wasser, läßt erkalten, um möglichst wenig Amid gelöst zu behalten *), filtrirt und süßt mit kaltem Wasser aus.

Das so dargestellte getrocknete α -Monamidoanthrachinon stellt im reinen Zustande ein lebhaft ziegelrothes Pulver dar, welches in eben so gefärbten, anscheinend rhombisch krystallisirten netten Nadeln leicht sublimirt erhalten werden kann. Das zinnoberrothe Pulver des α -Diamidoanthrachinons sublimirt hingegen in schön granatrothen flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Schmelzpunkt 256° . Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, woraus er hübsch krystallisirt, leicht mit bräunlichgelber Farbe in concentrirter

*) Sowohl das monamidirte als auch das diamidirte Anthrachinon ist in Natriumsulfhydrat mit violetter Farbe etwas auflöslich.

Schwefelsäure und in Anilin *), mit letzterem wie der Dinitro-
körper eine harzartige Verbindung bildend, welche sich mit
schön fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und anderen
ätherischen Lösungsmitteln auflöst; leicht endlich auch in Nitro-
benzol und daraus in netten schmalen, offenbar monoklinen
Säulchen zu erhalten. Säureverbindungen scheinen nicht zu
bestehen.

Die mit Wasser behandelte Kalischmelze dieses Körpers
zeigte zwar tiefblauviolette Farbe, doch konnte in dem mit
Säure niedergeschlagenen Product nur sehr wenig Alizarin
constatirt werden.

1. 0,2487 Grm. lieferten 0,6884 CO₂ und 0,0945 H₂O.
2. 0,2312 Grm. lieferten 0,6394 CO₂ und 0,0860 H₂O.
3. 0,3920 Grm. lieferten 0,3426 (NH₄)₂PtCl₆.
4. 0,3171 Grm. lieferten 0,2820 (NH₄)₂PtCl₆.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C ₁₄	168	75,83	75,49	75,42	—	—
H ₉	9	4,04	4,22	4,13	—	—
N	14	6,28	—	—	6,02	6,12
O ₂	32	14,35	—	—	—	—
	223	100,00.				

7) α -Diazoanthrachinonnitrat, C₁₄H₇N₂O₂.NO₃.

Leitet man in die Auflösung des Amids in absolutem
Aethyläther einen Strom von salpetriger Säure, so fällt nach
einiger Zeit unter Entfärbung der Aetherlösung ein blafsrosa
bis schwach gelblich gefärbtes Pulver von der genannten
Zusammensetzung. Die Essigätherlösung des Amids wird
durch salpetrige Säure nach und nach braun gefärbt, ohne
etwas abzuscheiden; aus der Chloroformlösung erhielt man

*) Anilin ist auch ein vorzügliches Lösungsmittel für Anthrachinon
und Anthracenverbindungen überhaupt.

eine braune, zur näheren Untersuchung nicht geeignete Substanz.

In Wasser ist dieser Azokörper mit röthlicher Farbe, die durch Aetzkali sogleich in hellbraun übergeht, ziemlich schwer löslich, weit leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser entbindet sich reichlich Stickgas, gelbe bis braune Flocken fallen nieder; nächst dem reagirt die Flüssigkeit von freier Salpetersäure sauer. Aus den abfiltrirten und getrockneten Flocken sublimiren beim Erhitzen nette, glänzende, flache, citronen- bis goldgelbe Nadeln oder Blättchen, welche die Reactionen des neuerlich von Graebe und Liebermann bekannt gewordenen Oxyanthrachinons zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 202° gefunden. In diesem Falle erfolgt also die Umsetzung des Diazokörpers in das Hydroxylat leicht und glatt nach der Gleichung :

$$C_{14}H_7O_2 \cdot N_2 \cdot NO_3 + H_2O = C_{14}H_7O_2 \cdot OH + N_2 + NHO_3,$$
 während das aus dem Diamid erhaltene azotirte Product, wie wir früher zeigten, erst in der Kalischmelze Alizarin liefert. Der ziemlich beständige, jedoch allmählig etwas salpetrige Dämpfe ausgebende Körper verpufft schwach beim Erhitzen unter Verkohlungs.

1. 0,3166 Grm. lieferten 0,6568 CO₂ und 0,0675 H₂O.
2. 0,2585 Grm. lieferten 0,5340 CO₂ und 0,0602 H₂O.
3. 0,2860 Grm. lieferten 36 CC. feuchten Stickstoff bei 12° und 759 MM. Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C ₁₄	168	56,57	56,58	56,34	—
H ₇	7	2,36	2,37	2,58	—
N ₃	42	14,14	—	—	14,80
O ₅	80	26,98	—	—	—
	297	100,00.			

8) *Verhalten des α -Mononitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure.*

Aehnlich wie das α -Dinitroanthrachinon verhält sich auch das mononitrirte Chinonderivat, wenn seine durch Erwärmen mit einem Uebermafs (12 bis 16 Theile) englischer Schwefelsäure erhaltene Auflösung gegen 200° erhitzt wird. Unter Entwicklung von nicht allzuviel schwefliger Säure färbt sich die Flüssigkeit bald tiefbraunroth. Bei Hinzufügung von etwas Zink verlief die Reaction in derselben Weise. Man läßt, wenn die Hauptreaction vorüber, ein wenig erkalten, erwärmt wiederum, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden und schüttet in kaltes Wasser aus. Die niedergefallenen, schön violettroth gefärbten Flocken werden gut mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und durch mehrmaliges Verdunsten aus Alkohol rein ausgebracht. Derart wird der Körper als mehr oder weniger pfirsichblüthrothes Pulver erhalten, welches beim Erhitzen zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit schmilzt. aus welcher rosaroth feine Nadeln von 240° Schmelzpunkt sublimiren.

Er ist fast unlöslich in Wasser, reichlicher in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit schön hochrosarother Farbe, aus letzterem Lösungsmittel namentlich nett krystallisirend. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht mit hellbräunlich-rother, Kalihydrat mit roth-violetter Farbe, Ammoniak etwas schwerer eben so. Beim Erwärmen mit concentrirter Aetzkalkflüssigkeit entwickelt sich bald Ammoniak. Concentrirte Salpetersäure bewirkt sofortige Braunfärbung; damit gekocht entsteht eine röthlich-gelbe Lösung, aus welcher mit Wasser hochgelbe Flocken eines Nitrokörpers fallen, welcher sich in Kali mit weinrother Farbe löst und beim Schmelzen damit Alizarin liefert.

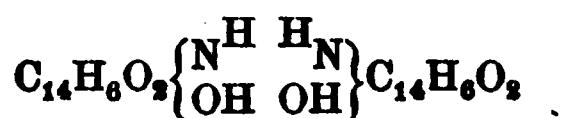
Die Analysen ergaben die folgenden Resultate :

1. 0,2711 Grm. lieferten 0,6979 CO₂ und 0,0842 H₂O.
2. 0,3092 Grm. lieferten 0,7925 CO₂ und 0,1064 H₂O.
3. 0,3623 Grm. lieferten 17,7 CC. feuchten Stickstoff bei 20,5° und 762 MM. Druck.
4. 0,2545 Grm. lieferten 0,2204 (NH₄)₂PtCl₆.

Die beiden einfachsten* daraus abzuleitenden Formeln wären C₁₄H₉NO₃ und C₁₄H₇NO₃, während C₂₈H₁₆N₂O₆ den analytischen Ergebnissen am Meisten entspricht.

	Berechnet		Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C ₂₈	336	70,58	70,21	69,90	—	—
H ₁₆	16	3,36	3,45	3,81	—	—
N ₂	28	5,88	—	—	5,60	5,43
O ₆	96	20,17	—	—	—	—
	476	100,00.				

Danach kann der vorliegende Körper als Imidohydroxylanthrachinon



aufgefaßt werden.

Für den von uns aus α -Dinitroanthrachinon erhaltenen Farbstoff von der Formel C₁₄H₈N₂O₄ brachte der Eine von uns bereits die Auffassung als Diimidodihydroxylanthrachinon zur Besprechung *). Das weitere Studium jenes wie auch des neuen Anthracenabkömmlings, dessen oben erwähntes Salpetersäurederivat vermuthlich Nitrohydroxylanthrachinon ist, wird uns hoffentlich bald ermöglicht. Ueberhaupt werden wir fortfahren, die Stickstoffverbindungen des Anthrachinons zu untersuchen.

Beim Erhitzen von gewöhnlichem Dinitronaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht bekanntlich Naphtazarin

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 301.

oder Dihydroxynaphtochinon; die Stickstoffgruppen des Nitrokörpers werden gänzlich beseitigt. Dafs dieselben bei der analogen Reaction des α -Mononitroanthrachinons gerade so wie des α -Dinitroanthrachinons nur verändert werden und keine neue Dioxygruppierung erzeugt wird, kann nicht Wunder nehmen, da die letztere ja schon einmal vorhanden ist.

Neuerdings haben wir Anthrachinon direct mit Salpetersäure auch in das durch concentrirte Salpeter-Schwefelsäure leicht zu erhaltende α -Dinitroderivat übergeführt. Zu dem Zweck mufs Anthrachinon oder α -Mononitroanthrachinon mit überschüssiger rother rauchender Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht stundenlang im Sieden erhalten werden. Enthält das nach unserer Methode aus der salpetersauren Auflösung mit Wasser gefällte mononitrirte Product mehr wie Spuren des Dinitrokörpers, so färbt es sich beim Aussüfsen mit kaltem Wasser schwach röthlich; eine Erscheinung, welche wir bei dem feinvertheilten α -Dinitroanthrachinon selbst regelmäfsig beobachteten.

Eine Salpetersäure von weniger als 1,44 spec. Gewicht greift darin gelöstes Anthrachinon selbst bei längerem Kochen so gut wie gar nicht mehr an.

Ueber die Vanadate des Thalliums;

von *Thomas Carnelly* *).

(Eingelaufen den 19. December 1872.)

Die Vanadate der Alkalimetalle unterscheiden sich, wie Professor Roscoe gezeigt hat, von den entsprechenden Phosphaten dadurch, daß die Meta- und Pyrosalze beständigere Verbindungen sind, als die Orthosalze, während bei den Phosphaten gerade das Umgekehrte stattfindet.

Eine nähere Untersuchung der Vanadate des Thalliums erschien um so wünschenswerther, als diese Verbindungen voraussichtlich uns weitere Auskunft über die Stellung des Vanadins und Thalliums im System der Elemente geben werden.

Die Phosphate des Thalliums sind schon von Lamy untersucht worden **). Die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben zeigen die größte Aehnlichkeit mit den Phosphaten der Alkalimetalle; die Vanadate des Thalliums dagegen unterscheiden sich, wie aus nachstehender Untersuchung hervorgeht, scharf von den Phosphaten der Alkalimetalle und des Thalliums und schliessen sich an die Vanadate des Silbers und Blei's an.

Zur Ausführung dieser Untersuchung war vor Allem erforderlich, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches gestattet, Thallium und Vanadin genau von einander zu trennen, und scharf zu bestimmen. Durch eine Reihe von Versuchen ergab sich die folgende Methode als die beste.

*) Auszug aus dessen Inauguraldissertation zur Erlangung der Dalton-scholarship in Owens College, Manchester.

***) Ann. chim. phys. [4] 5, 410.

Die Verbindung wird in etwas Wasser mit Hülfe von 4 bis 5 Tropfen Schwefelsäure gelöst; zu der Lösung setzt man etwas schweflige Säure, fällt dann das Thallium mit Kaliumjodid und wägt den bei 115° getrockneten Niederschlag. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach dem Glühen mit Natriumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die auf ein kleines Volum eingedampfte Lösung mit Salmiak gesättigt. Nach zwölfstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Ammoniummetavanadat mit einer gesättigten Salmiaklösung und dann mit Alkohol gewaschen und durch Glühen in Vanadinpentoxyd verwandelt. Die Genauigkeit der Methode geht aus folgenden Zahlen hervor :

	Berechnet	Gefunden	
Thallium	85,17	85,17	85,36
Vanadin	100,00	99,37	99,62.

Thalliumorthovanadat, Tl_3VO_4 , bildet sich beim Zusammenschmelzen von drei Moleculen Thalliumcarbonat mit einem Molecul Vanadinpentoxyd. Man darf dabei nicht zu stark erhitzen, indem sonst leicht sich etwas Thallium verflüchtigt. Die geschmolzene Masse hat eine rothe Farbe und giebt zerrieben ein hellbraunes Pulver. Das Salz hat bei 17° das spec. Gewicht 8,6; es ist nur wenig löslich in Wasser, obwohl es das löslichste der Thalliumvanadate ist :

1 Theil löst sich in 999 Theilen Wasser bei 15° .

1 Theil löst sich in 574 Theilen Wasser bei 100° .

Thalliumpyrovanadat, $\text{Tl}_4\text{V}_2\text{O}_7$. — Mischt man kalte Lösungen von Thalliumsulfat und Natriumorthovanadat, so bildet sich kein *Thalliumorthovanadat*, sondern man erhält einen hellgelben Niederschlag von *Thalliumpyrovanadat* und die Lösung nimmt eine stark alkalische Reaction an *) :

*) Roscoe hat schon beobachtet, daß das Natriumorthovanadat in Lösung sich beim Kochen oder schon bei längerem Stehen in Natriumpyrovanadat und Aetznatron zersetzt.



Der bei 100° getrocknete Niederschlag wurde analysirt :

a. 0,2565 Grm. gaben 0,3275 TlJ.

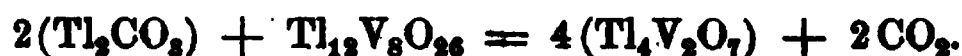
b. 0,3080 Grm. gaben 0,3955 TlJ.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn man zwei Molecule Thalliumcarbonat mit einem Molecul Vanadinpentoxyd zusammenschmilzt :



c. 0,2710 Grm. gaben 0,3500 TlJ.

Thalliumpyrovanadat entsteht ferner, wenn man zwei Molecule Thalliumcarbonat zusammenschmilzt mit einem Molecul Thalliumoctovanadat, einem Salz, welches weiter unten beschrieben wird :



Die Analyse des so bereiteten Salzes gab folgende Resultate :

d. 0,1980 Grm. gaben 0,2540 TlJ und 0,0340 V_2O_5 .

e. 0,3015 Grm. gaben 0,3855 TlJ und 0,0470 V_2O_5 .

f. 0,3625 Grm. gaben 0,4650 TlJ und 0,0635 V_2O_5 .

	Berechnet		Gefunden					
			a.	b.	c.	d.	e.	f.
Tl ₄	816,0	79,17	78,64	79,14	79,59	79,06	78,80	79,06
V ₂	102,6	9,95	—	—	—	9,65	8,74	9,84
O ₇	112,0	10,88	—	—	—	—	—	—
	1030,6	100,00.						

Thalliumpyrovanadat ist ein hellgelbes oder rahmfarbiges Pulver; das durch Fällung erhaltene hat bei 18,5° das spec. Gewicht 8,21 und das durch Schmelzen gewonnene 8,812 bei derselben Temperatur.

1 Theil des Salzes löst sich in 4996 Theilen Wasser bei 14°.

1 Theil des Salzes löst sich in 3840 Theilen Wasser bei 100°.

Thalliumoctovanadat, $\text{Ti}_{12}\text{V}_8\text{O}_{26}$. — Dieses Salz erhält man durch folgende Reactionen.

Man kocht eine Lösung von Natriumpyrovanadat und fügt zu der wieder erkalteten Lösung eine kalte Lösung von

Thalliumsulfat, so lange sich noch ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag hat zuerst grofse Aehnlichkeit mit Silberchlorid, verwandelt sich aber beim Stehen, besonders wenn man ihn umrührt, in ein feines, dichtes, gelbes Pulver. Das Filtrat enthält freies Aetznatron und der Vorgang findet daher nach folgender Gleichung statt :



Die Richtigkeit derselben wurde bestätigt durch die Bestimmung des freien Aetznatrons im Filtrat.

Das zu den fünf ersten der nachstehenden Analysen angewandte Salz war erhalten worden, indem die gekochte Lösung des Natriumpyrovanadats genau mit Thalliumsulfat ausgefällt wurde, und die zwei letzten, indem Thalliumsulfat in grossem Ueberschufs zugefügt wurde :

- a. 0,1370 Grm. gaben 0,1655 TlJ und 0,0300 V_2O_5 .
- b. 0,3775 Grm. gaben 0,4580 TlJ und 0,0845 V_2O_5 .
- c. 0,4070 Grm. gaben 0,4930 TlJ.
- d. 0,4025 Grm. gaben 0,4820 TlJ und 0,0945 V_2O_5 .
- e. 0,3160 Grm. gaben 0,3810 TlJ und 0,0690 V_2O_5 .
- f. 0,2310 Grm. gaben 0,2780 TlJ.
- g. 0,2795 Grm. gaben 0,3370 TlJ.

	Berechnet		Gefunden						
			a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.
Ti_{12}	2448,0	74,76	74,45	74,77	74,65	73,80	74,30	74,17	74,31
V_8	410,4	12,53	12,30	12,46	—	13,18	12,27	—	—
O_{26}	416,0	12,71	—	—	—	—	—	—	—
	3274,4	100,00.							

Thalliumoctovanadat ist ein feines gelbes Pulver, das etwas dunkler als das Pyrovanadat ist; sein spec. Gewicht ist 8,59 bei 17,5°.

1 Theil des Salzes löst sich in 3406 Theilen Wasser bei 14°.

1 Theil des Salzes löst sich in 3533 Theilen Wasser bei 100°.

Thalliumoctovanadat entspricht dem Natriumoctophosphat $\text{Na}_{12}\text{P}_8\text{O}_{26}$ von Henneberg und Fleitmann.

Da dieses Salz sich so leicht bildet, so erschien es nicht ohne Interesse, das entsprechende Natriumvanadat darzustellen. Ich erhielt dasselbe durch Zusammenschmelzen von sechs Moleculen Natriumcarbonat mit vier Moleculen Vanadinpent-oxyd. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft; nach längerem Stehen erstarrte sie zu einer krystallinischen Masse, welche sich nur schwierig wieder in einer größeren Menge kaltem Wasser löst. Die zwischen 90 und 100° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,8665 Grm. gaben 0,1985 V_2O_5 und 0,1950 NaCl.

0,5955 Grm. verloren beim Glühen 0,1050 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
Na_{12}	276,0	20,92	20,92
V_8	410,4	31,15	30,43
O_{28}	416,0	31,55	—
12 H_2O	216,0	16,38	17,68.

Das Salz einer anderen Darstellung enthielt nur vier Molecule Wasser :

0,2590 Grm. gaben 0,1590 V_2O_5 und 0,1535 NaCl.

0,2555 Grm. verloren beim Glühen 0,0165 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
Na_{12}	276,0	23,49	23,30
V_8	410,4	34,94	34,49
O_{28}	416,0	35,44	—
4 H_2O	72,0	6,13	6,46
	1174,4	100,00.	

Thalliumsulfat fällt aus der Lösung dieses Salzes *Thalliumoctovanadat*, das ganz dieselben Eigenschaften besitzt, wie das aus dem gekochten Pyrovanadat dargestellte. Das Filtrat ist ganz neutral. Zur Controle wurde ein bestimmtes Gewicht des Natriumoctovanadats mit einer titrirten Lösung von Thalliumsulfat genau ausgefällt, der Niederschlag gewogen

und im Filtrat das Natriumsulfat bestimmt. Die erhaltenen Zahlen stimmten genau mit der Gleichung :



0,3770 Grm. gaben 0,4530 TlJ.

	Berechnet	Gefunden
Tl	74,76	74,05.

Fügt man Silbernitrat zu einer Lösung von Natriumoctovanadat, so erhält man einen dunkelgelben Niederschlag von Silberoctovanadat $\text{Ag}_{12}\text{V}_8\text{O}_{26}$, der bei 110° getrocknet wurde :

a. 0,2120 Grm. gaben 0,1255 AgCl und 0,0735 V_2O_5 .

b. 0,2575 Grm. gaben 0,1770 AgCl und 0,0905 V_2O_5 .

	Berechnet		Gefunden	
			a.	b.
Ag_{12}	1296,0	61,06	60,35	60,46
V_8	410,4	19,33	19,48	19,74
O_{26}	416,0	19,61	—	—
	2122,4	100,00.		

Silberoctovanadat hat bei 18° das spec. Gewicht 5,67; es ist fast unlöslich in Wasser.

1 Theil löst sich in 21414 Theilen Wasser bei 14° .

1 Theil löst sich in 13617 Theilen Wasser bei 100° .

Da durch Fällung einer gekochten Lösung von Natriumpyrovanadat mit Thalliumsulfat man Thalliumoctovanadat erhält, so erschien es nicht unwahrscheinlich, daß sich Silberoctovanadat auf ähnliche Weise erhalten liefse. Es ist dies aber nicht der Fall; setzt man Silbernitrat zu einer gekochten Lösung von Natriumpyrovanadat, so erhält man einen Niederschlag von Silberpyrovanadat :

0,2635 Grm. gaben 0,2100 AgCl und 0,0740 V_2O_5 .

	Berechnet		Gefunden
Ag_4	432	66,81	66,24
V_2	102,6	15,87	15,77
O_7	112	17,32	—

Thalliumdecavanadat, $\text{Th}_{12}\text{V}_{10}\text{O}_{31}$, wurde erhalten durch Zusatz von Thalliumsulfat zu einer gekochten und wieder

erkalteten Lösung von Natriumpyrovanadat, welches einen Ueberschuß von Vanadinpentoxyd enthielt; das angewandte Pyrovanadat enthielt 35,52 pC. Vanadin, während die berechnete Menge 33,46 pC. ist. Es bildet sich zuerst ein weißer Niederschlag, welcher auf Zusatz von mehr Thalliumsulfat hellgelb wird. Das Filtrat enthält freies Aetznatron. Die nachfolgenden Analysen des bei 100° getrockneten Salzes beziehen sich auf Präparate von verschiedener Darstellung. Einigemal wurde unter anscheinend denselben Bedingungen ein Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der des Octovanadats nahe kam :

- a. 0,2805 Grm. gaben 0,3210 TlJ und 0,0740 V_2O_5 .
- b. 0,2390 Grm. gaben 0,2750 TlJ.
- c. 0,2175 Grm. gaben 0,2475 TlJ und 0,0570 V_2O_5 .
- d. 0,1820 Grm. gaben 0,0470 V_2O_5 .
- e. 0,1950 Grm. gaben 0,2235 TlJ.
- f. 0,2025 Grm. gaben 0,2345 TlJ.

	Berechnet		Gefunden					
			a.	b.	c.	d.	e.	f.
Tl ₁₂	2448	70,81	70,50	70,89	70,13	—	70,64	71,37
V ₁₀	513	14,84	14,82	—	14,73	14,51	—	—
O ₃₁	496	14,35	—	—	—	—	—	—
	3457	100,00.						

Dieses Salz entspricht Henneberg und Fleitmann's Natriumdecaphosphat, $Na_{12}P_{10}O_{31}$. Es ist ein hellgelbes Pulver mit dem spec. Gewichte 7,86 bei 17°.

1 Theil des Salzes löst sich in 9372 Theilen Wasser bei 11°.

1 Theil des Salzes löst sich in 3366 Theilen Wasser bei 100°.

Thalliummetavanadat, $TlVO_3$, erhält man durch Zusammenschmelzen gleicher Molecule von Thalliumcarbonat und Vanadinpentoxyd; es verflüchtigt sich dabei kein Thalliumcarbonat, was, wie erwähnt, leicht stattfindet bei der Darstellung des Ortho- und Pyrosalzes. Man erhält eine schuppig krystallinische Masse von dunkler Farbe, die ein schiefergraues

Pulver giebt. Die Analyse von zwei verschiedenen Präparaten gab folgende Zahlen :

- a. 0,1290 Grm. gaben 0,1405 TlJ und 0,0375 V_2O_5 .
- b. 0,2720 Grm. gaben 0,2960 TlJ.
- c. 0,2855 Grm. gaben 0,082 V_2O_5 .

	Berechnet		Gefunden		
			a.	b.	c.
Tl	204,0	67,25	67,12	67,07	—
V	51,3	16,89	16,33	—	16,14
O ₅	48,0	15,86	—	—	—
	303,3	100,00.			

Das spec. Gewicht der Verbindung ist 6,019 bei 17°; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

1 Theil löst sich in 11534 Theilen Wasser bei 11°.

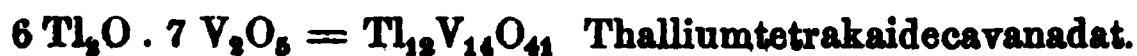
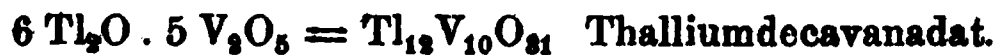
1 Theil löst sich in 4756 Theilen Wasser bei 100°.

Thalliumtetrakaidecavanadat, $Tl_{12}V_{14}O_{41}$. — Fällt man eine Lösung von Ammoniummetavanadat mit Thalliumsulfat, so bildet sich erst ein gelblicher Niederschlag, der nach und nach dunkler wird und sich beim Stehen erst in schmutzig-weißes krystallinisches Pulver verwandelt, welches auf Zusatz von mehr Thalliumsulfat oder auch von selbst nach einiger Zeit eine röthliche Farbe annimmt. Dasselbe ist *kein Thalliummetavanadat*, sondern hat obige complicirte Zusammensetzung. Das Filtrat enthält eine geringe Menge freies Ammoniak. Dasselbe Salz wird erhalten durch Zusatz eines Ueberschusses von Thalliumsulfat zu einer Lösung des Decavanadats.

- a. 0,1650 Grm. aus dem Metavanadat dargestellt gaben 0,1695 TlJ und 0,0540 V_2O_5 .
- b. 0,2245 Grm. von derselben Darstellung gaben 0,2325 TlJ.
- c. 0,2380 Grm. von einer anderen Darstellung gaben 0,2505 TlJ und 0,0790 V_2O_5 .
- d. 0,1940 Grm. desselben Salzes gaben 0,2015 TlJ und 0,0660 V_2O_5 .
- e. 0,2370 Grm. von einer dritten Darstellung gaben 0,2415 TlJ und 0,0790 V_2O_5 .
- f. 0,2795 Grm. aus dem Decavanadat dargestellt gaben 0,2930 TlJ.

	Berechnet		Gefunden					
			a.	b.	c.	d.	e.	f.
Tl ₁₂	2448,0	64,04	63,46	63,82	64,86	64,01	62,80	64,60
V ₁₄	718,2	18,79	18,38	—	18,65	19,11	18,73	—
O ₄₁	656,0	17,17	—	—	—	—	—	—
	3822,2	100,00.						

Die hier beschriebenen Thalliumvanadate bilden eine fortlaufende Reihe, von denen jedes Glied ein Molecul mehr Vana-
dinpentoxyd enthält, als das vorhergehende :



Ueber Aethylamyl; von *Harry Grimsshaw* *).

Aethylamyl wurde zuerst von Wurtz durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aethyljodid und Amyljodid erhalten **) und später von Schorlemmer näher untersucht ***); aus seinen Versuchen ergab sich, daß durch Einwirkung von Chlor auf diesen Kohlenwasserstoff sich ein Heptylchlorid bildet, welches einen Alkohol liefert, aus dem durch

*) Auszug aus seiner Inauguraldissertation zur Erlangung der Dalton-scholarship in Owens College, Manchester.

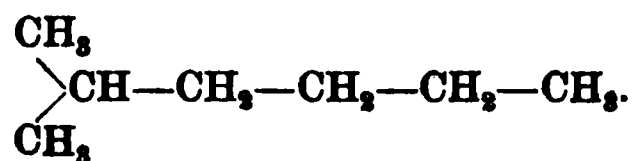
**) Ann. chim. phys. [3] 44, 275.

***) Diese Annalen 129, 243 und 136, 157.

Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung der Oenanthylsäure erhalten wird. Hieraus geht hervor, daß dieser Heptylalkohol ein primärer war oder jedenfalls einen solchen enthielt. Schorlemmer zeigte weiter, daß das bei 90° siedende Aethylamyl verschieden ist von dem Heptan des Steinöls, das bei 98° kocht. Die Ursache der Isomerie der beiden Kohlenwasserstoffe war zu der Zeit nicht ermittelt, wir kennen sie aber jetzt; Schorlemmer hat nachgewiesen, daß der im Steinöl enthaltene Kohlenwasserstoff ein normales Paraffin ist *) :



und Erlenmeyer hat die Constitution des Amylalkohols festgestellt, aus der hervorgeht, daß das Aethylamyl folgendermaßen constituirt ist :



In seinen Untersuchungen über die normalen Paraffine hat Schorlemmer ferner gezeigt, daß bei gemäßigter Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe sich stets ein secundäres Chlorid neben dem primären bildet. Diese Beobachtung liefs es als sehr wünschenswerth erscheinen, die Einwirkung von Chlor auf andere Paraffine, deren Constitution bekannt ist, genauer zu untersuchen, als bisher geschehen war, und auf die Aufforderung von Schorlemmer unternahm ich daher, das Aethylamyl in dieser Hinsicht weiter zu untersuchen.

Bei dem gegenwärtigen hohen Preise des Jods erschien es wünschenswerth, die Wurtz'sche Methode der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs durch eine weniger kostspielige zu ersetzen. Ich versuchte daher die Einwirkung von Natrium

*) Diese Annalen **161**, 268.

auf ein Gemisch von Aethylbromid und Amylbromid und fand, dafs dieselben sich grade so gut dazu eignen wie die Jodide. Die einzige Bedingung, um eine reichliche Ausbeute zu erhalten, ist die vollkommene Abwesenheit von Feuchtigkeit und Alkohol.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurden 150 Grm. Aethylbromid und die gleiche Menge Amylbromid in eine Kochflasche gegeben, welche mit einem umgekehrten Kühler in Verbindung stand, und die erforderliche Menge von Natrium allmählig zugesetzt. Die Einwirkung beginnt gewöhnlich bald von selbst und geht ruhig voran, wenn man dafür Sorge trägt, die Temperatur auf 20 bis 25° zu erhalten; dies läfst sich leicht erreichen, indem man die Kochflasche in ein kaltes Oelbad taucht, welches, wenn nöthig, wieder weiter durch kaltes Wasser abgekühlt werden kann. Unter 20° findet kaum Einwirkung statt, während wenn man die Temperatur über 25° steigen läfst die Einwirkung leicht zu heftig wird und nicht mehr controlirt werden kann. Manchmal fing die Reaction nicht von selbst an und es war dann nöthig, dieselbe durch gelindes Erwärmen einzuleiten. Nachdem alles Natrium eingetragen war und in der Kälte ohne weitere Einwirkung blieb, wurde das Oelbad allmählig auf 100° erwärmt und längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten.

Das Reactionsproduct, bestehend aus einem Gemische von Aethylamyl und Diamyl, wurde sodann aus dem Oelbade abdestillirt. Diamyl bildet sich immer, selbst, wenn man einen grossen Ueberschufs von Aethylbromid anwendet; die Menge desselben ist aber sehr schwankend, auch wenn man unter sonst ganz gleichen Bedingungen arbeitet. So wurden bei Anwendung der oben angegebenen Verhältnisse das Einemal 80 Grm. Aethylamyl und 20 Grm. Diamyl erhalten; bei einer anderen Operation bildeten sich 77 Grm. Aethylamyl und 30 Grm. Diamyl, während wieder bei einer dritten Darstellung

auf 92 Grm. Aethylamyl sich nur 8 Grm. Diamyl gebildet hatten. Die gemischten Kohlenwasserstoffe, welche stets noch etwas Aethylbromid enthielten, wurden längere Zeit über Natrium stehen gelassen und dann durch fractionirte Destillation getrennt. Zur weiteren Reinigung wurde der zwischen 85 und 100° siedenden Fraction ein Viertel ihres Volums. concentrirte Schwefelsäure zugefügt und das Gemisch unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Auf den so gereinigten Kohlenwasserstoff hat ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure keine weitere Einwirkung. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen, mit Aetzkali getrocknet und über Natrium rectificirt. Nachdem noch etwas Diamyl entfernt war, siedete die Hauptmenge bei 88 bis 90°; dieselbe wurde zu den weiteren Versuchen benutzt.

Um die Eigenschaften des reinen Aethylamyls etwas genauer zu untersuchen, wurde die kleine Menge, welche nach wiederholter Einwirkung von Chlor übrig geblieben war, durch sehr sorgfältige fractionirte Destillation von den noch anhängenden Chloriden befreit.

Der reine Kohlenwasserstoff siedet constant bei 90° und hat bei 18,4° das specifische Gewicht 0,6833. Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,1746 Grm. Substanz gaben 0,5402 Kohlendioxyd und 0,2460 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₇	84	84,37
H ₁₆	16	15,66
	100	100,03.

Zur Darstellung der Chlorsubstitutionsproducte wurde derselbe Apparat benutzt, den Schorlemmer angewandt hatte. Durch wiederholtes Einleiten von trockenem Chlor in den Dampf des gelinde siedenden Kohlenwasserstoffs wurde fast die ganze Menge desselben in ein Gemenge von Chloriden, die zwischen 140 und 150° sieden, verwandelt; nur eine sehr geringe Menge höher siedender Producte hatte sich gebildet. Bei sehr

hellem Wetter mußte der Kolben, der den siedenden Kohlenwasserstoff enthielt, mit einem Tuche bedeckt werden, da das Chlor sonst Feuer fing, und dasselbe fand statt, wenn es zu rasch zugeleitet wurde.

Die Analyse des zwischen 140 und 150° siedenden Productes ergab folgende Resultate :

1. 0,227 Grm. gaben 0,221 Silberchlorid und 0,028 Silber.
2. 0,5205 Grm. gaben 0,5503 Silberchlorid und 0,0219 Silber.

	Berechnet für $C_7H_{16}Cl$	Gefunden	
		1.	2.
Cl.	26,39	25,7	26,15

Das aus den Chloriden durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig gewonnene Product fing bei 85° an zu siedend und ungefähr ein Viertel (aus einem Heptylen bestehend) ging unter 100° über; der Siedepunkt stieg dann rasch auf 150° und bei 180° war Alles überdestillirt.

Das durch weitere fractionirte Destillation gereinigte Heptylen siedet constant bei 91° und hat bei 16° das specifische Gewicht 0,7060.

Die höher siedende Flüssigkeit, welche die Essigäther enthielt, siedete nach einigen weiteren Fractionirungen zwischen 160 und 175°; hierbei wurde eine kleine Menge einer über 200° siedenden Flüssigkeit abgeschieden.

Die Analyse der Essigäther gab folgende Zahlen :

0,1547 Grm. gaben 0,385 CO_2 und 0,157 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	68,35	67,81
H_{18}	18	11,39	11,27
O_2	32	20,26	—
	158	100,00.	

Um die Alkohole darzustellen wurden die Essigäther mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali zersetzt und das Product wiederholt mit Wasser gewaschen und über ge- glühter Potasche getrocknet; durch wiederholte fractionirte

Destillation liefs sich das Product in zwei Theile zerlegen, von welchen der eine bei 146 bis 148° und der andere bei 163 bis 165° siedete; die dazwischen liegende Fraction, deren Menge nur unbedeutend war, wurde analysirt:

0,2142 Grm. gaben 0,5604 CO₂ und 0,2666 H₂O.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	72,4	72,11
H ₁₆	16	13,8	13,83
O	16	13,8	—
	116	100,0.	

Um die Constitution der Alkohole festzustellen, wurde das Gemisch der Alkohole oxydirt und dabei gerade so verfahren, wie es Schorlemmer beschrieben hat. Die Producte der Oxydation bestanden aus einer Säure und einem Keton.

Die aus dem Natriumsalz abgeschiedene und über Phosphorpentoxyd getrocknete Säure siedete bei 210 bis 213° (nicht corrigirt) und bildete eine farblose ölige Flüssigkeit, die einen sauren und unangenehmen Geruch besitzt. Die Analyse ihrer Salze ergab, daß sie die Zusammensetzung C₇H₁₄O₂ hat und demnach durch Oxydation eines primären Heptylalkohols entstanden ist; da dieselbe verschieden von Oenanthylsäure ist, so will ich sie mit *Isönanthylsäure* bezeichnen.

Silberisönanthylat, C₇H₁₃AgO₂, wurde durch Kochen der Säure mit Silbercarbonat und Wasser erhalten und schied sich aus der heißen Lösung als körniger oder flockiger Niederschlag aus; beim freiwilligen Verdampfen der Lösung wurde es in kleinen Nadeln erhalten.

1. 0,101 Grm. gaben 0,0463 Silber.

2. 0,085 Grm. gaben 0,0160 Silber.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₇ H ₁₃ AgO ₂	1.	2.
Ag	45,57	45,84	45,71

Baryumisönanthylat konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern schied sich beim Verdunsten der Lösung in amorphen Häuten ab.

Calciumisönanthylat, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$, wurde durch Verdampfen der Lösung bei gelinder Wärme in kleinen Nadeln erhalten.

0,0652 Grm. verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0061 und der Rückstand hinterließ beim Glühen 0,0205 Calciumcarbonat.

Berechnet für		
	$(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	10,78	9,35.

Berechnet für		
	$(C_7H_{13}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	13,42	13,87.

Das über Potasche getrocknete Keton siedet bei 143 bis 145° und hat bei 17° das spec. Gewicht 0,8747; es besitzt einen angenehmen Geruch und bildet mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_{14}O$:

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	73,68	73,90
H_{14}	14	12,28	11,42
O	16	14,04	—
	114	100,00.	

Um die Constitution dieses Ketons zu ermitteln, wurde es mit der Chromsäuremischung gelinde erwärmt; es trat dabei der charakteristische Geruch der Valeriansäure auf und bei der Destillation ging mit den Wasserdämpfen eine ölige Flüssigkeit über; der Rückstand wurde wiederholt mit Wasser destillirt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte. Die zuerst erhaltenen Destillate wurden dann wiederholt destillirt, wobei die ölige Säure mit den ersten Antheilen überging; dieselbe wurde mit Soda neutralisirt, die Lösung verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure, die durchdringend nach Valeriansäure roch,

wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und destillirt; sie siedete vollständig zwischen 173 und 175° (nicht corrigirt).

Die Analyse des Silbersalzes, das wie das Isönanthylat dargestellt wurde, ergab:

1. 0,050 Grm. gaben 0,026 Silber.
2. 0,0117 Grm. gaben 0,006 Silber.

	Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	Gefunden	
		1.	2.
Ag	51,67	52,0	51,29.

Das Baryumsalz konnte nur im amorphen Zustande erhalten werden.

Das Calciumsalz krystallisirte beim Erkalten der heißen Lösung in kleinen kurzen Nadeln und beim Eindampfen der Lösung in der Wärme schied es sich als amorphe Haut ab, welche aber beim Erkalten krystallinisch wurde. Bei freiwilligem Verdampfen der Lösung schied es sich in verzweigten Nadeln ab.

0,0705 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 160° 0,007 und der Rückstand gab beim Erhitzen 0,027 $CaCO_3$.

	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	10,0	9,9
CaO	14,9	15,4

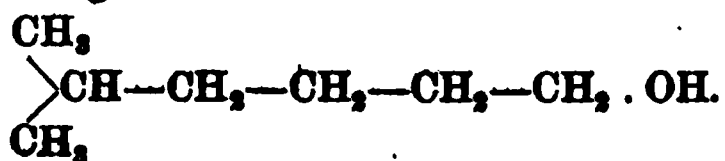
Die Rückstände, aus welchen die Valeriansäure durch Destillation abgeschieden worden war, besaßen den rein sauren Geruch der Essigsäure. Sie wurden wiederholt destillirt und der zuletzt übergehende Antheil mit Silbercarbonat gekocht; beim Erkalten des Filtrats schied sich Silberacetat in seinen charakteristischen Nadeln ab.

1. 0,098 Grm. gaben 0,063 Ag.
2. 0,174 Grm. gaben 0,112 Ag.

	Berechnet für $C_5H_9AgO_2$	Gefunden	
		1.	2.
Ag	64,67	64,3	64,4.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das Keton Methylamylketon ist; es hat denselben Siedepunkt, wie das von Popoff synthetisch dargestellte Methylamylketon (144°)*) und giebt dieselben Oxydationsproducte, wie das letztere**).

Erlenmeyer und Hell haben kürzlich die Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs näher untersucht***). Dieselben fanden, daß die aus dem inactiven Amylalkohol dargestellte Säure ein schön krystallisirendes Baryumsalz bildet, während das Baryumsalz der aus dem activen Alkohol erhaltenen Säure amorph ist. Ich habe den Amylalkohol, aus dem das Aethylamyl dargestellt wurde, nicht auf sein optisches Verhalten untersucht; jedenfalls war derselbe wie jeder Gährungsamylalkohol ein Gemische von activem und inactivem Alkohol und somit auch meine Valeriansäure ein Gemenge von activer und inactiver Säure, und die Gegenwart der ersteren war wohl Schuld, daß das von mir dargestellte Baryumsalz nicht krystallisirte. Uebrigens war auch die Menge der Säure, welche ich erhielt, viel zu gering, um dieselbe eingehend zu untersuchen. Meine Resultate aber sind jedenfalls genügend, zu beweisen, daß das Aethylamyl oder Dimethylbutylmethan von Chlor auf dieselbe Weise angegriffen wird, wie die normalen Paraffine, indem sich als erste Substitutionsproducte zu gleicher Zeit ein primäres und secundäres Chlorid bilden. Der aus dem letzteren dargestellte Alkohol ist oder besteht vorzugsweise aus Methylamylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\}\text{CH} \cdot \text{OH}$, während der aus dem primären Chlorid erhaltene Isönanthylalkohol wahrscheinlich folgende Constitution hat :

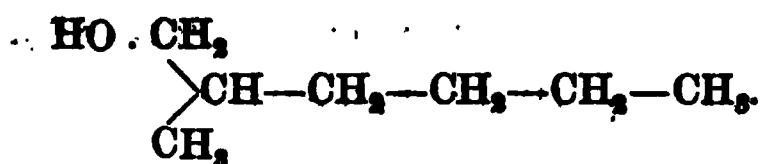


*) Zeitschrift für Chemie 1865, 577.

**) Diese Annalen 145, 283.

***) Dasselbst 160, 275.

Es ist aber auch möglich, daß, da das Aethylamyl die Gruppe Methyl dreimal enthält, dem primären Alkohol nachstehende Constitution zukommt:



Ueber die Heptane des Steinöls;

von *Carl Schorlemmer*.

In meiner Abhandlung über die normalen Paraffine habe ich erwähnt, daß das Steinöl, aus dem ich diese Kohlenwasserstoffe isolirte, neben dem bei 98° siedenden Heptan noch einen bei etwa 90° siedenden isomeren Kohlenwasserstoff enthält, welcher zuerst von Warren beobachtet wurde. Dieser Kohlenwasserstoff konnte möglicherweise mit dem Aethylamyl identisch sein; zur Entscheidung dieser Frage habe ich die kleine Menge, welche ich hatte, zur Darstellung einiger Derivate benutzt und dieselben genau verglichen mit dem von Grimshaw erhaltenen Derivaten des Aethylamyls.

Der durch sehr lange wiederholte Fractionirung erhaltene Kohlenwasserstoff siedete zum größten Theile zwischen 89,5 und 90°; das Thermometer stieg aber immer am Ende auf 92°, auch wenn man die unter 90° siedende Fraction für sich auffing, während die über 90° übergehende bei erneuter Destillation immer unter 90° zu siedan fing; Warren giebt als Siedepunkt 90,4° an. Der Kohlenwasserstoff wurde auf dieselbe Weise behandelt, wie die normalen Paraffine und das Aethylamyl und lieferte wie die letzteren ein Gemisch von primären und secundären Verbindungen, von denen sich die

Alkohole annähernd trennen, ließen. Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte der dargestellten Verbindungen, verglichen mit den Derivaten des Aethylamyls:

	Derivate des Kohlenwasser- stoffs aus Steinöl	Derivate des Aethyl- amyls
C_7H_{16}	89,5 bis 90°	90°
C_7H_{14}	90 bis 92°	91°
$C_7H_{15}Cl$	144 bis 158°	140 bis 150°
$C_7H_{15}O$ $C_7H_{13}O$	160 bis 185°	160 bis 175°
$C_7H_{15}O$ H	{ primär 165 bis 170°	163 bis 165°
	{ secundär 148 bis 150°	146 bis 148°
$C_7H_{14}O$	142 bis 146°	143 bis 145°
$C_7H_{14}O_2$	209 bis 213°	210 bis 213°

Die Säure $C_7H_{14}O_2$ hat nicht nur den Siedepunkt der Isönanthylsäure, sondern auch denselben Geruch wie diese und bildet sehr ähnliche Salze.

Das *Silbersalz* wurde als ein flockig krystallinischer Niederschlag erhalten und gab folgende analytische Resultate:

1. 0,1801 Grm. gaben 0,0818 Silber.
2. 0,0719 Grm. gaben 0,0327 Silber.

	Berechnet für $C_7H_{13}AgO_2$	Gefunden	
		1.	2.
Ag	45,57	45,42	45,48.

Das *Baryumsalz* konnte nur als amorphe Masse erhalten werden, wie das entsprechende Isönanthylat.

Das *Calciumsalz* schied sich beim Eindampfen als amorphe Haut ab; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung aber krystallisirte es in langen durchsichtigen Nadeln und Prismen, während Calciumisönanthylat sich beim Eindampfen in der Wärme in kleinen kurzen Nadeln ausschied.

Das Keton $C_7H_{14}O$ besaß den Geruch des Methylamylketons, zeigte aber bei der Oxydation einen auffallenden Unterschied von dem letzteren; es bildete sich keine Spur von Valeriansäure; die Oxydationsproducte besaßen einen rein sauren Geruch und als das daraus dargestellte Natriumsalz

mit Schwefelsäure zersetzt wurde schied sich nicht die geringste Menge einer ölligen Säure aus. Es wurden daher aus einer anderen Portion des Salzes durch successive Destillation mit ungenügenden Mengen Schwefelsäure die Säuren in vier Fractionen getrennt und durch Kochen mit Silbercarbonat in die Silbersalze verwandelt :

1. Fraction. Kleine weisse Nadeln; 0,2085 Grm. gaben 0,1338
= 64,17 pC. Ag.

2. Fraction. Kleine weisse Nadeln; 0,0575 Grm. gaben 0,0375
= 65,22 pC. Ag.

3. Fraction. Glänzende flache Nadeln; 0,3629 Grm. gaben 0,2335
= 64,34 pC. Ag.

4. Fraction. Glänzende flache Nadeln; 0,0800 Grm. gaben 0,0515
= 64,37 pC. Ag.

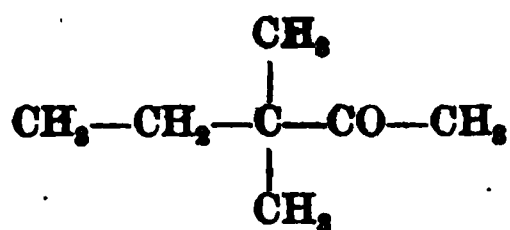
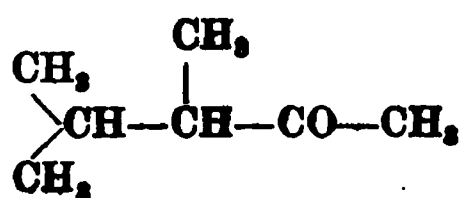
Berechnet für Silberacetat 64,67 pC. Ag.

Es hatte sich demnach bei der Oxydation des Ketons nur Essigsäure gebildet. Um mich sicher zu überzeugen, daß wirklich keine andere Säure, aufser Essigsäure, vorhanden war, krystallisirte ich die noch vorhandene grössere Menge des Natriumsalzes aus Wasser um und destillirte die Mutterlauge mit so viel Schwefelsäure, daß nur der kleinste Theil der Säure in Freiheit gesetzt wurde. Das daraus erhaltene Silbersalz krystallisirte in kleinen, weissen, matten Nadeln :

0,3436 Grm. gaben 0,222 Silber = 64,61 pC.

Hiermit ist ganz bestimmt bewiesen, daß das Endproduct der Oxydation des Ketons nur aus Essigsäure (neben Kohlendioxyd) bestand und der Kohlenwasserstoff deshalb nicht identisch mit Aethylamyl ist. Fragt man sich nun, was ist die Constitution eines Ketons $C_7H_{14}O$, welches vollständig zu Essigsäure oxydirt wird, so ergeben sich, aus dem von Popoff weiter entwickelten Gesetz *) folgende zwei Fälle :

*) Diese Annalen 161, 285.



Das erste dieser Ketone wird jedenfalls zunächst zu Essigsäure und zu Methylisopropylketon oxydirt und letztere Verbindung spaltet sich alsdann in Essigsäure und gewöhnliches Aceton, welches dann wieder weiter zu Essigsäure oxydirt wird.

Bei der Oxydation des zweiten Ketons bilden sich neben Essigsäure die Oxydationsproducte des tertiären Amyls; die letzteren bestehen aber ebenfalls nur aus Essigsäure; denn wie Butlerow gezeigt hat bleibt bei der Oxydation eines tertiären Alkohols das einfachste Alkoholradical mit dem Kohlenstoffatom verbunden, welches die ganze Gruppe zusammenhält, während die zwei anderen Radicale, jedes für sich, oxydirt werden *). Der Versuch hat nun auch in der That gezeigt, dafs bei der Oxydation des tertiären Amylalkohols sich nur Essigsäure bildet.

Das erste dieser Ketone leitet sich von *Methyläthylisopropylmethan* $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ ab, einem bis jetzt noch nicht

dargestellten Paraffin. Das zweite Keton aber ist ein Abkömmling des *Dimethyldiäthylmethans* oder *Carbdimethyldiäthyl* $\text{C} \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$, welche Verbindung von Friedel und Ladenburg durch Einwirkung von Zinkäthyl auf *Methylchloracetol* $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ erhalten wurde **).

Mit welchem dieser zwei Paraffine das im Steinöl enthaltene identisch ist, läfst sich vorläufig nicht entscheiden. Bei der kleinen Menge des Ketons, welche mir zur Verfügung

*) Zeitschrift für Chemie 1871, 484.

**) Diese Annalen 143, 310.

stand, war nicht daran zu denken, den Versuch zu machen, die bei der Oxydation zuerst auftretenden Producte zu isoliren. Eine nähere Untersuchung derselben muß jedenfalls die Constitution des Ketons und folglich die des Paraffins feststellen. Sobald ich mir wieder größere Mengen des Kohlenwasserstoffs verschafft habe, werde ich diese Frage zu lösen suchen. Die Eigenschaften meines Kohlenwasserstoffs stimmen, wenn auch nicht vollständig, doch hinlänglich mit denen des Dimethyldiäthylmethans überein, um ihre Identität nicht unwahrscheinlich erscheinen zu lassen. Das letztere Paraffin siedet bei 86 bis 87° und hat bei 20,5° das specifische Gewicht 0,6958, während das aus Steinöl bei 89,5 bis 90° siedet und bei 16° das specifische Gewicht 0,709 hat. Der höhere Siedepunkt, den ich beobachtet habe, rührt zum Theil wenigstens davon her, daß der Kohlenwasserstoff noch etwas normales Heptan enthielt; bei der Oxydation des Ketons blieb nämlich ein kleiner Theil unangegriffen zurück, welcher nun bei 149 bis 152° siedete, was der Siedepunkt des Methylpentylketons ist.

Von den neun der Theorie nach möglichen Paraffinen von der Formel C_7H_{16} sind jetzt sicher die folgenden bekannt:

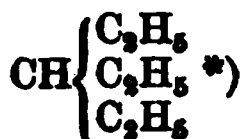
Normales Heptan



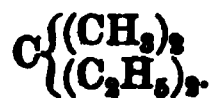
Dimethylbutan oder Aethylamyl



Triäthylmethan



Dimethyldiäthylmethan



Bei der Zersetzung der aus dem normalen Heptan erhaltenen Chloride mit Kaliumacetat erhielt ich neben den Essigäthern eine ziemliche Menge von Heptylen mit dem Siedepunkt 98 bis 99°. Ich wollte dasselbe benutzen, um reine secun-

*) Ladenburg, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 752.

däre Heptylverbindungen darzustellen, und brachte es deshalb mit einem grossen Ueberschufs von rauchender Salzsäure zusammen und liess das Gemisch während mehrerer Wochen unter häufigem Umschütteln stehen. Bei der Destillation des gewaschenen und getrockneten Productes zeigte sich dann, dafs etwas weniger als die Hälfte des Heptylens sich mit Salzsäure in der Kälte verbunden hatte. Der nicht verbundene Theil wurde wieder mit Salzsäure zusammengebracht, blieb aber nach mehrwöchentlichem Stehen ganz unverändert; es wurde daher mit einem Ueberschufs von Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt und so ein Chlorid erhalten, welches fast vollständig bei 149 bis 150° siedete, während das in der Kälte gebildete Chlorid keinen ganz constanten Siedepunkt zeigte, indem es sich bei Destillation unter Entweichen von Chlorwasserstoff theilweise zersetzte; die grössere Menge siedete jedoch bei ungefähr 140° . Durch Erhitzen mit weingeistigem Kali wurden die Chloride wieder in Olefine verwandelt. Beide so erhaltenen Heptylene siedeten wieder bei 98° ; doch hatten sich ausserdem noch kleine Mengen höher siedender Verbindungen, wahrscheinlich Aethylheptyläther, gebildet.

Ich behandelte dann das bei 90 bis 91° siedende Heptylen auf dieselbe Weise und fand, dafs dasselbe sich fast vollständig mit Salzsäure in der Kälte zu einem bei 140 bis 142° siedenden Heptylchlorid verbindet. Herr Grimshaw unterwarf dann das aus dem Aethylamyl erhaltene Heptylen derselben Behandlung; dasselbe verbindet sich ebenfalls nur zum Theil mit Chlorwasserstoff in der Kälte.

Vermittelst dieser Reaction lassen sich demnach isomere Olefine von einander trennen. Aehnliche Beobachtungen hat schon Le Bel gemacht. Er fand, dafs das Erdöl von Pechelbronn im Elsaß zwei isomere Amylene und zwei isomere Hexylene enthält, von denen je eines mit sich Salzsäure in der

verbindet, während die zwei anderen dazu die Mitwirkung von Wärme erfordern *).

Wahrscheinlich zeigen die isomeren Olefine ein ähnliches Verhalten gegen Jodwasserstoff. Ich beabsichtige verschiedene Paraffine in Olefine zu verwandeln und aus den daraus erhaltenen secundären Jodiden, oder, wenn Jodwasserstoff sich zur Trennung nicht eignet, aus den Chloriden die Alkohole darzustellen, deren Oxydationsproducte weiteres Licht auf die Constitution der zwei Reihen der Kohlenwasserstoffe werfen werden.

*) Compt. rend. 75, 267.

Krystallographische Mittheilungen I;

von *C. Klein* in Heidelberg.

(Eingelaufen den 24. December 1872).

Hierzu Tafel II.

Die nachfolgenden Untersuchungen bringen vorab Nachträge zu den von mir gemessenen Körpern: Benz- und Dibenzhydroxamsäure; sie enthalten ferner die krystallographische Beschreibung des Tribenzhydroxylamins (vgl. diese Annalen **161**, 363 bis 367). Diesen Mittheilungen reihen sich an Untersuchungen über das Krystallsystem des Benzamids und des Luteokobaltchlorids, die beide, seither als rhombisch betrachtet, dem klinorhombischen Systeme angehören, und den Schluss bildet eine Mittheilung über die von Lossen und Schifferdcker dargestellte, dem Harnstoff isomere Base, Isuretin.

Wenngleich es nun als das Ziel einer krystallographischen Untersuchung angesehen werden muß, die krystallographischen und optischen Eigenschaften eines Körpers allseitig und genau zu ergründen, so genügen doch von den in unseren Laboratorien dargestellten Krystallen nicht viele in ihrem ganzen Bau den zu solchen Untersuchungen nothwendigen Erfordernissen. Im vorliegenden Fall konnte keiner der untersuchten Körper allen Ansprüchen gerecht werden, und es mußte, von Manchem abgesehen, ein Ziel besonders im Auge behalten werden: die genaue Erforschung des Krystallsystems.

Die sichere Feststellung eines solchen ist, wenn man sich auf rein krystallographische Methoden beschränkt, in vielen Fällen schwierig, in manchen ganz unmöglich, und man ist daher genöthigt, gleichzeitig auch der optischen Untersuchung, wie dies besonders in neuerer Zeit ja immer häufiger wird, ihr Recht einzuräumen.

Viele vom rein krystallographischen Standpunkt zweifelhafte Fälle erledigen sich durch die Hülfsmittel der optischen Erforschung in rascher Weise, jedoch nicht alle. Es bleiben vielmehr, wenngleich selten, doch Fälle übrig, in denen erst sorgfältiges Abwägen der Resultate beider Forschungsmethoden gegeneinander die Wahrheit erkennen läßt. Das in der Folge näher zu besprechende Luteokobaltchlorid wird hierfür ein Beispiel abgeben.

Die untersuchten Körper wurden mir von meinen geehrten Collegen, den Herren Lossen und Rose, übergeben; ich spreche denselben für die viele Mühe, die sie auf Herstellung möglichst guter Krystalle verwandten, meinen besten Dank aus.

Zu den krystallographischen Untersuchungen diente theils ein gewöhnliches Wollaston'sches Goniometer, das mit Fernrohr versehen werden konnte, theils ein Instrument, im Wesentlichen nach Mitscherlich's Angaben gebaut.

Die optischen Untersuchungen wurden mit den Instrumenten vorgenommen, wie sie, nach Prof. P. Groth's Angaben, der Mechaniker F u e f s in Berlin liefert. Ich benutze mit Vergnügen die Gelegenheit, ersterem Herrn meine volle Anerkennung, letzterem meinen besten Dank für die höchst empfehlenswerthen Apparate auszusprechen, unter denen sich namentlich das Stauroscop durch hervorragende Leistungen auszeichnet.

1) *Benzhydroxamsäure.*

Krystallsystem : Rhombisch $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0,325563 : 1 : 0,321707$.

Beobachtete Formen : ∞P , $\infty P\infty$, $P\infty$, $P\infty$.

Spaltung : Vollkommen nach $\infty P\infty$.

Optische Verhältnisse : Ebene der optischen Axen $= bc$. Spitze, positive Mittellinie senkrecht auf $\infty P\infty$. Energische Doppelbrechung. Dispersion $= 0$.

Platte I. Weißes Licht 2 E*) = 50°5'

" II. " " = 50°0'

Mittel 2 E = $50^{\circ}21'$.

2) Dibenzhydroxamsäure.

Krystallsystem : Rhombisch $a : b : c = 0,671972 : 1 : 0,319461$.

Beobachtete Formen : $0P, \infty P^{\check{\infty}}, \infty P^{\overline{\infty}}, \infty P, P^{\check{\infty}}, 2P^{\check{\infty}}, P^{\overline{\infty}}, 2P^{\overline{\infty}}.$

Spaltung : Vollkommen nach ∞ P.

Optische Verhältnisse : Ebene der optischen Axen = bq.

Spitze, positive Mittellinie senkrecht auf $\infty P \infty$. Energische Doppelbrechung. Dispersion $\rho < v$.

Platte I. 2 E \approx 54°50' Roth 56°30' Blau.

II. " = $54^{\circ}20'$ " $56^{\circ}16'$ "

Mittel. 2 E = 54°35' Roth 56°23' Blau.

3) Tribenzhydroxylamin.

Von diesem schwierig gut krystallisirt zu erhaltenden Körper ist es der Ausdauer **) meines Collegen L o s s e n gelungen, doch noch brauchbare Krystalle zu erlangen. Dieselben sind zwar sehr klein, die verwendbaren etwa 1 bis 2 MM. groß, aber recht scharf gebildet und durchsichtig, so daß sie meßbar und, innerhalb gewisser Grenzen, auch optisch untersuchbar sind.

Krystallsystem : Klinorhombisch.

$$a : \bar{b} : c = 1 : 1,115835 : 0,334900.$$

L = 83°21'20".

Fundamentalwinkel : —P : —P = 149°24'

$$\infty P : \infty P = 96^{\circ}36'$$
$$-P : \infty P = 118^{\circ}14'.$$

Beobachtete Formen : ∞P , $-P$, $P\infty$, $\infty P\infty$, $\infty P\infty$.

T, C, H, K, M.

***) Die Bezeichnung des Axenwinkels ist nach dem Vorgange von Descloizeaux, Mém. sur l'emploi du microscope polarisant. Paris 1864, p. 18 gewählt.**

****)** Ein jeder Krystallisationsversuch dauert 3 bis 4 Monate.

Die ersteren drei, deren Zusammenvorkommen Fig. 1 darstellt, sind gut gebildet und glänzend; die selteneren Formen $\infty P \infty$ und $\infty P \overline{\infty}$ sind gestreift, manchmal auch gewölbt. Der Habitus der Krystalle ist säulenförmig nach ∞P ; sie spalten vollkommen nach $\infty P \overline{\infty}$.

Bezüglich der Winkel läßt sich eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen gemessenen und gerechneten erkennen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Man hat zuerst nach Rechnung :

$$1. \quad T = a : b : c = \infty P.$$

Neigung der Flächen im klinodiagonalen Hauptschnitt $= X = 96^{\circ}36'$

Neigung der Flächen im orthodiagonalen Hauptschnitt $= Y = 83^{\circ}24'$.

$$2. \quad n = \infty a : b : c = P \overline{\infty}.$$

N. d. Fl. im klinod. H. $= X = 146^{\circ}46'16''$.

N. d. Fl. im basisch. H. $= Z = 33^{\circ}13'44''$.

$$3. \quad c = a' : b : c = -P.$$

Neig. d. Fl. zum klinodiag. H. $= X = 74^{\circ}42'$

Neig. d. Fl. zum orthodiag. H. $= Y = 66^{\circ}30'59''$

Neig. d. Fl. zum basischen H. $= Z = 23^{\circ}16'38''$

Neig. von X zur Axe c $= \mu = 65^{\circ}35'54''$

Neig. von X zur Axe a $= \nu = 17^{\circ}45'26''$

Neig. von Y zur Axe c $= \rho = 73^{\circ}16'46''$

Neig. von Z zur Axe a $= \sigma = 48^{\circ}6'29''$

Ferner folgt :

	Berechnet	Gemessen
$c : c' =$	—	$149^{\circ}24'$
$c : M =$	$105^{\circ}18'$	$105^{\circ}10'6''$
$c : K =$	$118^{\circ}29'1''$	$113^{\circ}24'$
$c : n =$	$162^{\circ}52'56''$	$162^{\circ}50'$
$c : T \}$	—	$118^{\circ}14'$
$c : T' \}$		
$T : n' =$	$103^{\circ}35'23''$	—
$n : n' =$	$146^{\circ}46'16''$	$146^{\circ}50'$
$n : M =$	$106^{\circ}36'52''$	—
$n : K =$	$83^{\circ}38'3''$	$83^{\circ}45'$
$T : T' =$	—	$96^{\circ}36'$

Optische Eigenschaften. Die Ebene der optischen Axen ist ac , also die Ebene der Symmetrie. Die spitzen, positiven Mittellinien für verschiedene Farben sind nahe senkrecht zu $\infty P \infty$, wonach die Krystalle spalten. In Luft tritt in einem solchen Spaltungsstück eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes aus. In Oel zeigen sich zwei Axenbilder. Die Doppelbrechung ist energisch. Dispersion $\rho < \nu$.

I. Platte $2H_a = 88^\circ 49'$ Roth, $91^\circ 25'$ Grün, $93^\circ 0'$ Blau.

II. „ „ = $88^\circ 45'$ „ $91^\circ 14'$ „ $93^\circ 16'$ „

III. „ „ = $87^\circ 52'$ „ $91^\circ 6'$ „ $93^\circ 2'$ „

IV. „ „ = $88^\circ 32'$ „ — „ $93^\circ 8'$ „

Die geneigte Dispersion ist überdies in Oel deutlich: während das eine Axenbild scharf contourirt, mit kreisähnlichen Curven umgeben ist, sind die Farben des anderen blasser, verschwommener und die Curven nähern sich Ellipsen.

Die genauen Winkel, die die Mittellinien für verschiedene Farben gegen $\infty P \infty$ machen, habe ich nicht ermitteln können, da, bei der extremen Kleinheit der Krystalle, ein Schliff parallel $\infty P \infty$ nicht herzustellen war. Die stauroscopische Untersuchung einer Prismenfläche zeigt aber, daß diese Winkel nicht sehr groß sein können, und erweist überdies, wie es das klinorhombische System fordert, die Hauptschwingungsrichtungen den Prismenkanten nicht parallel orientirt.

Geht man auf die Beziehungen zwischen den so eben betrachteten drei Körpern näher ein, so muß wohl von einem Isomorphismus der beiden ersteren abgesehen werden, da die Spaltung beider eine grundverschiedene ist und es überdies nicht gelingt, einen Krystall der einen Verbindung in der Lösung der anderen zum isomorphen Fortwachsen zu bringen. (Es wurden Krystalle der schwerer löslichen Dibenzhydroxamsäure in Lösungen der Benzhydroxamsäure gebracht.)

Bringt man jedoch die Axenverhältnisse der drei Verbindungen in eine übereinstimmende Anordnung, die voll-

kommen ungezwungen erfolgt, wenn die im Sinne der ersten, in allen drei Fällen positiven Mittellinie liegende Krystallaxe $= 1$ gesetzt wird, weiter aber die Krystallaxe mit kleinster Aenderung jedes Mal im Sinne der zweiten Mittellinie verläuft, so hat man :

Benzhydroxamsäure $\bar{a} : \bar{b} : c = 0,325563 : 1 : 0,821707.$

Dibenzhydroxamsäure $\bar{a} : \bar{b} : c = 0,671972 : 1 : 0,819461.$

Tribenzhydroxylamin $\bar{b} : \bar{a} : c = 1,115835 : 1 : 0,834900.$

$L = 83^{\circ}21'20''.$

Diese Verhältnisse, die überdies noch durch den Umstand an Interesse gewinnen, daß sie abgeleitet sind aus den Neigungen vorhandener, vorherrschender Flächen der Krystalle, dienen, meiner Meinung nach, zu einer Bestätigung der von Groth unter dem Namen „Morphotropie“ eingeführten und an einer Anzahl von Beispielen nachgewiesenen Gesetzmäßigkeit.

Es wird weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben müssen, diese Gesetzmäßigkeit noch näher zu prüfen und namentlich auch die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der ihr unterliegenden Körper zu deren krystallographischem Verhalten nachzuweisen und Beides in Connex mit der chemischen Constitution zu bringen. In dieser letzteren Hinsicht dürften die Resultate von ganz besonderem Interesse für die Chemiker sein.

4) *Benzamid.*

In meiner oben citirten Arbeit habe ich, S. 367, auf Grund der von G. vom Rath bestimmten Krystallformen des Benzamids und Dibenzamids einen Vergleich mit Rücksicht auf deren Axenänderungen gemacht, der zurückzunehmen ist, da er auf der Voraussetzung beruht, das Benzamid gehöre dem rhombischen Systeme an, während es in der That klinorhombisch krystallisirt.

Bringt man nämlich ein Kryställchen, wie es aus der Schmelze erhalten wird, mit seiner bestgebildeten Fläche ($a = \infty P \infty$ bei Rath) ins Polarisationsmikroskop, so erblickt man, je nach der Beschaffenheit des Kryställchens, eine, nicht selten aber auch zwei optische Axen. Im ersteren Falle liegt ein einfaches Individuum, im letzteren ein Zwilling vor. Man ersieht dies sofort aus der meist ungleichen Dicke der die Axen umgebenden Ringe; es entsprechen die dickeren dem dünneren Individuum und umgekehrt. Man kann, da die Krystalle höchst vollkommen nach a spalten, diese Fläche gleichzeitig auch die Zusammensetzungsfläche der Zwillingsindividuen ist, sich sehr leicht von der Richtigkeit dieser Behauptung durch einfaches Abspalten überzeugen.

Die Spaltfläche, von G. v. Rath als rhombisches Pina-
koid gedeutet, kann daher kein solches sein, da zu ihr keine Hauptschwingungsrichtung normal ist.

Krystallsystem : Klinorhombisch.

$$a : b : c = 1 : 0,228404 : 1,016827.$$

$$L = 89^{\circ}22'.$$

$$\text{Fundamentalwinkel } OP : \infty P \infty = 90^{\circ}38'$$

$$+ P \infty : \infty P \infty = 135^{\circ}10'$$

$$\infty P : \infty P = 154^{\circ}16'$$

im orthodiagonalen Hauptschnitt.

Vorkommende Gestalten :

$$\infty P, \infty P \infty, OP, P \infty, + \frac{1}{2} P \infty.$$

$$i, a, b, m, l.$$

Aus Schmelze entstehen fast immer Zwillinge, deren Gesetz lautet :

„Zwillingsaxe die Hauptaxe, Zusammensetzungsfläche $\infty P \infty$.“

Dieselben hat G. v. Rath, Pogg. Ann. **110**, Tafel III, Fig. 12 und 15 als einfache Krystalle abgebildet; sie stellen eine rhombische Symmetrie her und gaben zur Täuschung Veranlassung. Ein Ende dieser Krystalle müßte jetzt also

einspringende Winkel zeigen; man findet die Krystalle sehr häufig mit eben diesem Ende aufgewachsen, was wiederum die Täuschung vermehrt. — Aus Aether bilden sich, neben Zwillingen, häufiger einfache Krystalle, aus Alkohol meist nur einfache Krystalle. Krystalle letzterer Darstellungsart, abgebildet in Fig. 2, liegen den Messungen zu Grunde. Mein geehrter College L o s s e n hat sich mit der Darstellung brauchbarer Krystalle aus Schmelze und Aether sehr große Mühe gegeben; immer aber waren dieselben, obwohl für den flüchtigen Anblick schön aussehend, nicht zu scharfen Messungen geeignet, da namentlich eine durch die vollkommene Spaltung auf *b*, *l* und *m* ange deutete Streifung beträchtliche Schwankungen der Fundamentalwerthe Nr. I. und II. zur Folge hatte. So fand ich:

$$\text{I. } 0P : \infty P\overline{\infty} = 90^{\circ}27' \text{ bis } 58'.$$

$$\text{II. } +P\overline{\infty} : \infty P\overline{\infty} = 134^{\circ}48' \text{ bis } 135^{\circ}20'.$$

Die Krystalle aus Alkohol sind weitaus besser gebaut und das aus den Neigungen ihrer Flächen abgeleitete Axenverhältniß verdient volles Vertrauen.

Der Habitus der Krystalle ist theils langsäulenförmig nach *i*, theils auch kurz säulenförmig. Zuweilen werden sie tafelförmig nach *a* und in der Richtung der Orthodiagonale verlängert angetroffen.

Sie sind vollkommen spaltbar nach *a*, minder gut nach *m*. Die Flächen *a* und *i* glänzen lebhaft, *b*, *l* und *m* zeigen mehr oder minder hervortretend die berührte Streifung. Die Farbe ist weiß; selten sind die Krystalle völlig klar.

Man hat:

	Berechnet	Gemessen	
		v. Rath	Klein
<i>a</i> : <i>b</i> =	—	—	90°38'
<i>a'</i> : <i>m</i> =	—	135°28'	135°10'
<i>b</i> : <i>m</i> =	134°12'0"	—	134°8'
<i>i</i> : <i>i</i> =	—	154°17'	154°16'
<i>b</i> : <i>l</i> =	152°55'17"	153°24'	153°0'

	Berechnet	Gemessen	
		v. Rath	Klein
$l : m =$	$161^{\circ}16'43''$	$161^{\circ}29'$	$161^{\circ}20'$
$l : a' =$	$116^{\circ}26'43''$	$116^{\circ}35'$	$116^{\circ}30'$
$i : b =$	$90^{\circ}8'28''$	—	$90^{\circ}10'$
$i : m =$	$99^{\circ}5'10''$	$98^{\circ}38'$	$99^{\circ}12'$
$i : a =$	$102^{\circ}52'0''$	$103^{\circ}2'$	$102^{\circ}50'$

An den Zwillingen sind selten die Winkel gut meßbar, doch fand ich an einem wohlgebildeten Krystalle, gleichfalls der Krystallisation aus Alkohol entstammend :

$$l : \underline{l} = 127^{\circ}6'.$$

$$\text{Nach Rechnung} = 127^{\circ}6'34''.$$

$$m : \underline{m} = 89^{\circ}45'.$$

$$\text{Nach Rechnung} = 89^{\circ}40'.$$

Optische Verhältnisse. Die Ebene der optischen Axen ist der klinodiagonale Hauptschnitt. Die beiden Hauptschwingungsrichtungen liegen derart in dieser Ebene, daß die eine ungefähr der Fläche m parallel verläuft, die andere bei-
läufig darauf senkrecht steht. Im Mittel zweier Versuchs-
reihen, die mit zwei Platten, parallel $\infty P \infty$ geschliffen, ange-
stellt wurden, ergab sich die erst genannte Hauptschwingungs-
richtung unter :

$$49^{\circ}53' \text{ und } 130^{\circ}7'$$

gegen $\infty P \infty$ geneigt, den stumpfen Winkel gegen OP ge-
wendet.

Eine Platte, besagter Richtung parallel geschnitten, zeigte
in Oel die optischen Axen mit $\varrho < v$.

$$2 H = 100^{\circ}15' \text{ Roth.}$$

$$102^{\circ}10' \text{ Blau.}$$

Die Herstellung dünner Schliffe ist, der beiden Spaltbarkeiten
wegen, sehr schwer. Die Platten erweisen sich überdies, nament-
lich für blaues Licht, als sehr undurchsichtig, und es ist in Folge
dieser Undurchsichtigkeit weder eine genaue Einstellung der
Axenpunkte möglich, noch der Charakter der Doppelbrechung

mit Sicherheit zu ermitteln. Einen Schliff, senkrecht zum so eben betrachteten, also zu der anderen Mittellinie normal, habe ich aus Mangel an tauglichen Krystallen nicht herstellen können und muß es daher einstweilen unentschieden lassen, ob der gemessene Axenwinkel der spitzen oder der stumpfen Mittellinie anliegt.

5) *Luteokobaltchlorid.*

Krystallsystem : Klinorhombisch,

$$a : b : c = 1 : 1,7115941 : 1,1128766.$$

$$L = 57^{\circ}31'9''.$$

$$\text{Fundamentalwinkel : } 0P : +P\infty = 113^{\circ}12'.$$

$$+P : +P\infty = 151^{\circ}45'.$$

$$\infty P : \infty P = 127^{\circ}30'.$$

Vorkommende Gestalten :

$$0P, +P\infty, +2P\infty, +P, 2P\infty, \infty P\infty, \infty P, \infty P^3,$$

$$P, x, y, o, n, M, T, z,$$

$$\text{seltener } +\frac{1}{2}P, \infty P\infty, \text{ als Zwillingsfläche } +\frac{1}{2}P\infty.$$

$$g, k, m.$$

Habitus theils tafelförmig nach oP , theils säulenförmig nach T , im letzteren Falle mit feldspathartiger Entwicklung, der entsprechend auch die Deutung der Flächen erfolgte. Fig. 3a giebt eine Horizontalprojection sämtlicher Flächen.

Man berechnet für die Gestalten folgende Winkel :

$$1. \quad 0 = a : b : c = +P.$$

$$X = 61^{\circ}45'$$

$$Y = 60^{\circ}13'17''$$

$$Z = 69^{\circ}41'42''$$

$$\mu = 55^{\circ}40'51''$$

$$\nu = 66^{\circ}48'$$

$$\rho = 56^{\circ}57'10''$$

$$\sigma = 59^{\circ}41'23''.$$

$$2. \quad g = 2a : 2b : c = +\frac{1}{2}P.$$

$$X = 71^{\circ}59'7''$$

$$Y = 88^{\circ}44'45''$$

$$Z = 37^{\circ}47'28''$$

$$\mu = 88^{\circ}40'52''$$

$$\nu = 33^{\circ}47'59''$$

$$\rho = 71^{\circ}58'51''$$

$$\sigma = 59^{\circ}41'23''.$$

$$3. \quad x = a : \infty b : c = +P\infty.$$

$$\mu = 55^{\circ}40'51''$$

$$\nu = 66^{\circ}48'.$$

$$4. \quad y = \frac{1}{2}a : \infty b : c = +2P\infty.$$

$$\mu = 26^{\circ}32'36''$$

$$\nu = 95^{\circ}56'15''.$$

$$5. \quad m = 2a \infty b : c = + \frac{1}{2} P \infty.$$

$$\mu = 88^{\circ}40'52''$$

$$\nu = 33^{\circ}47'59''.$$

$$6. \quad n = \infty a : \frac{1}{2} b : c = 2P \infty.$$

$$X = 84^{\circ}40'16''$$

$$Z = 95^{\circ}19'44''.$$

$$7. \quad T = a : b : \infty c = \infty P.$$

$$X = 127^{\circ}30'$$

$$Y = 52^{\circ}30'.$$

$$8. \quad z = 3a : b : \infty c = \infty P \frac{3}{2}.$$

$$X = 68^{\circ}6'44''$$

$$Y = 111^{\circ}53'16''$$

Die Zonenverhältnisse dieser Gestalten sind in Fig. 3b wiedergegeben, die eine Projection sämtlicher Flächen auf oP darstellt. Unter Annahme von $O = +P$, $T = \infty P$ und $P = oP$ stehen sämtliche Gestalten im Deductionszusammenhang.

Die wichtigsten Winkel sind :

1. Zone P, x, y, k (m).

Berechnet	Gemessen
k : P = $122^{\circ}28'51''$	—
P : x = $113^{\circ}12'0''$	$113^{\circ}12'$ (6 bis 16')
x : y = $150^{\circ}51'45''$	$150^{\circ}53'$
y : k = $153^{\circ}27'24''$	—
x : k = $124^{\circ}19'9''$	—
y : P = $84^{\circ}3'45''$	$84^{\circ}4'$ (0 bis 24')
m : P = $146^{\circ}12'1''$	—
m : x = $146^{\circ}59'59''$	—
m : y = $117^{\circ}51'44''$	—

2. Zone k, T, z, M.

k : T = $153^{\circ}45'0''$	—
T : z = $150^{\circ}18'22''$	$150^{\circ}16'$
z : M = $145^{\circ}56'38''$	$145^{\circ}56'$
T : T = $127^{\circ}30'0''$	$127^{\circ}30'$
M : T = $116^{\circ}15'0''$	$116^{\circ}15'$

3. Zone M, o, x.

M : o = $118^{\circ}15'0''$	$118^{\circ}10'$ (5 bis 18')
o : x = $151^{\circ}45'0''$	$151^{\circ}45'$ (42 bis 55')
M : x = $90^{\circ}0'0''$	—

4. Zone T, y, o, n.

	Berechnet	Gemessen
T : y	= 143°21'15"	—
y : o	= 140°18'6"	140°12'
o : n	= 125°42'12"	125°38'
n : T	= 130°38'27"	130°40'

5. Zone z, n, g, o'.

z : n	= 144°34'56"	144°38'
n : g	= 139°32'12"	139°24'
g : o'	= 123°47'36"	—
o' : z	= 132°5'16"	132°7'
g : z über n	= 104°7'8"	104°5'

6. Zone M, n, P.

M : n	= 137°39'52"	137°42'
n : P	= 132°20'8"	132°15'
M : P	= 90°0'0"	90°0'

7. Zone T, o', g', P.

T : P	= 118°47'32"	—
P : g'	= 142°12'32"	142°10'
g' : o'	= 148°5'46"	148°10' (6 bis 10)
o' : T	= 130°54'10"	—

8. Zone T, x, g.

T : x	= 120°22'30"	120°25'
x : g	= 142°53'50"	142°50'
g : T	= 96°43'40"	—

9. Diverse Winkel.

g : g'	= 143°58'14"	144°0'
o : T über y	= 103°39'21"	—
n : x	= 86°0'18"	85°52'
z : P vorn	= 107°30'6"	107°28'
n : k vorn	= 111°12'9"	—
P : T hinten	= 61°12'28"	61°17'

Die Krystalle kommen selten in einfachen Individuen, häufig dagegen in Verwachsungen vor. Einige derselben

lassen sich auf regelmässige, sogenannte Zwillingungsverwachsungen zurückführen.

Das erste Gesetz lautet :

„Zwillingsaxe die Hauptaxe , Zusammensetzungsfläche $\infty P \infty$.“

Ich habe hier nur Contactzwillinge beobachtet , die stets mit dem Ende , was die einspringenden Domenwinkel zeigt , aufgewachsen sind. Eine Zeichnung habe ich , da diese Zwillingbildung an vielen Mineralien und künstlichen Krystallen beobachtet und sattsam bekannt ist , nicht beigelegt. Giebt man den Flächen des einen Individuums die gewöhnliche Buchstabenbezeichnung und unterstreicht die des zweiten Individuums , was zum ersteren in Zwillingstellung steht , so hat man :

	Berechnet	Gemessen
$P : \underline{P}$ einspringender Winkel =	$115^{\circ}2'18''$	—
$x : \underline{x}$ ausspringender Winkel =	$111^{\circ}21'42''$	$111^{\circ}16'$
$y : \underline{y}$ „ „ =	$53^{\circ}5'12''$	$53^{\circ}0'$
$k : \underline{k}$ „ „ =	$0^{\circ}0'$	—
$P : \underline{x}$ „ „ =	$178^{\circ}9'42''$	$117^{\circ}40'c^{\circ}$.

Letzterer Winkel ist , der schlechten Flächenbeschaffenheit von P halber , nur ungefähr zu messen ; liefert aber durch die annähernde Messung schon genugsam den Beweis , daß P unter einem von x verschiedenen Winkel gegen die Hauptaxe geneigt ist , die beiden Flächen also nicht als zugehörige Domen eines rhombischen Systems betrachtet werden können , in welchem Falle sie in eine Ebene fallen müßten. Nach der Rechnung beträgt die Neigung gegen die Hauptaxe :

$$\text{für } P = 57^{\circ}31'9''$$

$$\text{für } x = 55^{\circ}40'51'',$$

und es bestimmt sich somit die Differenz , die sogenannte monokline Abweichung , zu $1^{\circ}50'18''$.

Das zweite Gesetz lautet :

„Zwillingsaxe die Normale von $\perp \frac{1}{2} P \infty$. Zwilling- und Zusammensetzungsfläche besagte Fläche.“

Nach diesem Gesetze kommen Contact- und Durchkreuzungszwillinge, deren näheres Verhalten Fig. 4, die einen Schnitt durch einen Durchkreuzungszwilling nach dem Klinopinakoid darstellt, versinnlichen soll.

Was zunächst die Contactzwillinge anlangt, so dient die linke Hälfte der Fig. 4, von der gestrichelten Linie ab, zu ihrer Darstellung.

Man hat an ihnen :

	Berechnet	Gemessen
$P : \underline{P} =$	$67^{\circ}35'58''$	$67^{\circ}30'$
$x : \underline{x} =$	$66^{\circ}0'2''$	$66^{\circ}5'$
$y : \underline{y} =$	$124^{\circ}16'32''$	$124^{\circ}8'$
$k : \underline{k} =$	$177^{\circ}21'44''$	—
$T : \underline{T} =$	$177^{\circ}38'4''$	$177^{\circ}30'$

Letzterer Winkel, in der Figur zwar nicht hervortretend, doch seiner Lage nach leicht zu finden, führte auf die Erkenntniss des Zwillingsgesetzes, weil er am häufigsten gut zu beobachten ist und recht in die Augen fällt. Die anderen Winkel sind zwar viel directer, als dieser und würde auch aus ihnen das Gesetz viel leichter zu folgern gewesen sein, wenn sie nur immer gut meßbar wären, was aber nur selten der Fall ist.

Die Durchkreuzungszwillinge, die Fig. 4, im Ganzen genommen, darstellt, sind häufiger als die Contactzwillinge.

Man findet bei ihnen :

	Berechnet	Gemessen
$\underline{P} : \underline{\underline{P}}$ einspringender Winkel =	$112^{\circ}24'2''$	—
$\underline{x} : \underline{\underline{x}}$ ausspringender Winkel =	$113^{\circ}59'58''$	$113^{\circ}50'$
$\underline{y} : \underline{\underline{y}}$ „ „ =	$55^{\circ}43'28''$	$55^{\circ}50' 6''$
$\underline{k} : \underline{\underline{k}}$ „ „ =	$2^{\circ}38'16''$	—
$\underline{P} : \underline{\underline{x}}$ einspringender Winkel =	$179^{\circ}12'2''$	—

Die Winkel sind hier noch viel schwieriger, als bei den Contactzwillingen zu messen, da die Krystalle höchst selten genau die theoretisch geforderte Stellung zu einander einnehmen und auch in ihren Flächenneigungen, wohl in Folge der Zwillingsbildung, etwas gestört erscheinen.

Außer diesen regelmässigen Verwachsungen kommen nun noch in grösster Häufigkeit andere vor, die auch mit einer gewissen Regelmässigkeit gebildet sind; ob sie auf die Bezeichnung: Zwillingskrystalle, wenigstens in des Wortes gewöhnlicher Bedeutung, Anspruch machen können, werde ich mich bemühen zu zeigen. Man kann sich am Besten von diesen Verwachsungen eine Vorstellung machen, wenn man vorläufig annimmt, sie seien gebildet nach dem Gesetze:

„Zwillingsaxe die Normale zur Basis. Zusammensetzungs- und Zwillingssebene die Basis, Umdrehungswinkel 180° “.

Bei solchen Zwillingen würde sich ja doch eine Fläche y' , hinten unten, der Fläche y , hinten oben, anschliessen, danach x' folgen und schliesslich P' , vorn unten, sich an P , vorn oben, anreihen, beide letztere Flächen in der Stellung der Parallelität.

Diesem letzteren Erforderniss entsprechen nun auch unsere Verwachsungen, aber nicht dem Drehungswinkel von 180° , der den oben beschriebenen Zwilling entstehen lässt. Der vorhandene Drehungswinkel bewirkt indessen, dass T' , o , g , P der unteren Hälfte mit M , n , P der oberen sehr nahe in eine Zone fallen. Ob diese Tautozonalität in Strenge stattfindet, in den einzelnen Fällen vielleicht nur durch Bildungsfehler gestört ist, muss vor der Hand unentschieden bleiben. Nehmen wir einstweilen an, die Zonen coïncidirten, so hat man, um die Grösse des Drehungswinkels zu bestimmen, der die Zone T' , o , g , P in die Zone M , n , P fallen lässt, nur den Winkel der Kante $P : g$ zur Kante $P : n$, Fig. 4, darzustellen. Derselbe ist offenbar $= 180^\circ - \sigma$ von $+ P = 120^\circ 18' 37''$. Um die Ergänzung dieses Winkels zu 180° muss die untere Hälfte

gegen die obere aus der erstlich angenommenen Zwillingstellung zurückgedreht werden, auf dafs die beiden Zonen coïncidiren. Der Drehungswinkel würde also betragen :

$$120^{\circ}18'37''.$$

Nun liegt dieser Werth zu nahe an 120° , als dafs die Vermuthung nicht gerechtfertigt wäre, er sei selbst $= 120^{\circ}$ und die Zonen coïncidirten in der That nicht in Strenge.

Fällt diese letztere Annahme auch im Sinne der Beobachtung aus, so ist doch damit das Richtige noch nicht zweifellos entschieden, da, in Anbetracht der Flächenbeschaffenheit des Materials, ein präciser Beweis durch die Messung nicht zu führen ist.

Man steht sonach vor zwei Möglichkeiten :

Mit der Annahme des Drehungswinkels $= 120^{\circ}18'37''$ gehören die Verwachsungen nicht in das Reich der Zwillinge, läfst man 120° und nicht völlige Coïncidenz der zwei oben erwähnten Zonen gelten, so würde ein Gesetz aufstellbar sein und lauten :

„Zwillingsaxe, die Normale auf o P. Zusammensetzungsfläche o P, Umdrehungswinkel $120^{\circ} = \frac{4\pi}{3}$ *).“ Mit Rücksicht auf das häufige Vorkommen und die oben auseinander-gesetzte, stets in gleicher Weise zu beobachtende Lage der Individuen der in Rede stehenden Verwachsung möchte ich mich für Zwillingbildung entscheiden und es würde sich somit dieses Gesetz als drittes den beiden ersteren anreihen. Es ist schliesslich noch zu bemerken, dafs viele Zwillinge des ersten und fast alle des zweiten Gesetzes auch noch nach diesem dritten verwachsen erscheinen.

Gehen wir zur Flächenbeschaffenheit über, so ist P sehr selten gut gebildet, meist stark geknickt, x dagegen ebenge-

*) Man wolle hierüber vergleichen, was Schrauf, Min. Mitth. II. Wien. Acad. Ber. 68, I. Abth. Februarheft S. 8 gesagt hat.

baut, auch glänzend. k ist nur eine sehr feine Abstumpfung der Kante $T:T$ und nicht meßbar; die übrigen Flächen sind meist eben, bald mehr oder minder gut reflectirend. Näherungsweise gute Krystalle sind äußerst selten.

Das Axenverhältniß mußte aus nicht ganz directen Winkeln abgeleitet werden; es waren Messungen von $P:k$ unmöglich und auch solche von $P:T$ mußten, der Beschaffenheit von P wegen, das nur dicht an x einigermaßen verdient „Fläche“ genannt zu werden, unterbleiben. Die Zone der Orthodiagonale ist den hauptsächlichsten Schwankungen unterworfen, weit mehr als die übrigen Zonen; ich habe einigen der Winkel ihre Schwankungen in Klammern beigesetzt. Deutliche Spaltung ist nicht wahrzunehmen. Die Farbe der Krystalle ist braunroth.

Optische Verhältnisse. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene und es ist die erste, positive Mittellinie nahe senkrecht auf der Fläche P , während die zweite in die Orthodiagonale fällt. In Wahrheit ist die erste Mittellinie unter $95^{\circ}34'$ gegen P geneigt, diesen Winkel nach x zugekehrt, vergl. Fig. 4, in deren eines Individuum ich diese Verhältnisse eingetragen habe, worin sich dann auch die Neigungen der krystallographischen Hauptaxe c gegen die optische Hauptschwingungsrichtung c , die der ersten Mittellinie entspricht, mit $26^{\circ}55'$ und die Neigung $a:b$ mit $5^{\circ}34'$ eingetragen finden.

Letztere Neigung habe ich als Mittelwerth von vier Messungsreihen, die mit zwei Stauroscopplatten angestellt wurden, erhalten. Es war die eine derselben von natürlichen Flächen M gebildet. Ich fand folgende Mittelwerthe der Neigung der dritten Hauptschwingungsrichtung (optischen Senkrechten) gegen die Fläche P : $5^{\circ}30'$, $5^{\circ}28'$, $5^{\circ}38'$, $5^{\circ}40'$, als Mittel also: $5^{\circ}34'$.

Fertigt man eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie an, so zeigt dieselbe bei schwacher Doppelbrechung im

Polarisationsmikroskop die optischen Axen. Sehr selten erhält man Platten, die das Bild rein zeigen, häufig bewirken Verwachsungen und Einlagerungen eine Durchkreuzung der Axenbilder. In Folge dieser Einlagerungen und der dadurch erzeugten Schichten verschiedener Dichtigkeit schwankt der Axenwinkel beträchtlich und zwar nicht nur bei Anwendung verschiedener Platten, sondern auch beim Einstellen auf abwechselnde Theile einer und derselben Platte.

So fand ich :

I. Platte 2 E	= 91°15' Roth,	85° 0' Grün.
Beim Einstellen auf eine ander Stelle	= 92° 0' Roth,	86°15' Grün.
II. Platte 2 E	= 94°30' Roth,	88°50' Grün.

Diese Daten können daher nur zur ungefähren Orientirung dienen. Von Trichroismus und monokliner Dispersion ist nichts wahrzunehmen, höchstens zeigt sich ersterer durch schwache Intensitätsänderungen der dem Körper eigenthümlichen Farbe an.

Das vorstehend beschriebene Salz ist bereits von Dana, vgl. *Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases* by Gibbs und Genth 1856, p. 45 f. gemessen, aber dem rhombischen Systeme zugetheilt worden. — Ich habe in einem Anhang zu der Arbeit meines geehrten Freundes und früheren Collegen Rose : „Untersuchungen über ammoniakalische Kobalt-Verbindungen“ zu zeigen versucht, daß das Salz dem klinorhombischen System angehöre.

Das dort angeführte Axenverhältniß habe ich hier etwas geändert, und wie ich glaube, verbessert, die Messungen sind vervollständigt, sämtliche Winkel neu gerechnet. Ich bitte nur noch, mir die Berichtigung einer dort gemachten irrigen Angabe gestatten zu wollen, nämlich der Behauptung, die erste Mittellinie sei normal zur Fläche P. Diefs Verhältniß ist, wie ich zeigte, nicht so; es standen mir damals nur ungenügend gebildete dünne Krystalle und kein Stauroscop zur Verfügung.

Sieht man von diesem Fehler ab, so bestätigt in der Hauptsache die neuere Untersuchung die frühere: das Salz gehört dem klinorhombischen Systeme an.

Die Dana'sche Stellung würde, unter Voraussetzung eines rechtwinkligen Axensystems, und von den Resultaten meiner Messungen abgesehen, den Flächen folgende Werthe geben:

$$\begin{array}{cccccccccc} \underbrace{x \text{ u. } P,} & o, & z, & T, & M, & y, & n, & g, & k \\ \infty P, & \frac{3/2 P}{2}, & P\infty, & 3 P\infty, & 0 P, & \frac{\infty P \check{3}}{2}, & \frac{3/4 P}{2}, & 3 P\infty, & \infty P\infty. \end{array}$$

Der Zwillingfläche m kommt der genäherte Werth $\infty P \overline{27}$ zu.

Wäre das System rhombisch, so würde entschieden eine Stellung, wie die folgende, naturgemäßer sein und demnach werden:

$$\begin{array}{ccccccc} \underbrace{P \text{ u. } x,} & o, & n, & T, & z, & M, & k, \\ P\infty, & \frac{2 P \check{2}}{2}, & \frac{4 P \check{4}}{2}, & \infty P, & \infty P \check{3}, & \infty P\infty, & \infty P\infty, \\ & & & & & g, & y \\ & & & & & P\infty, & \frac{3 P \infty}{2}. \end{array}$$

Die Zwillingfläche m würde mit dem genäherten Werth $1/27 P\infty$ erscheinen.

Diese beiden Werthe der Zwillingfläche $\infty P \overline{27}$, sich $\infty P\infty$ nähernd und $1/27 P\infty$, nach $o P$ hinneigend, könnten vom rein krystallographischen Standpunkt den Argwohn erregen, besagte Fläche sei am Ende ein Pinakoid. Jedoch widersprechen dieser Annahme sofort die durch den Zwilling nach dem zweiten Gesetz erzeugten ausspringenden Winkel auf den Säulen. Bei genauerer Prüfung lassen auch die optischen Verhältnisse die Fläche m nicht als Pinakoid bestehen, da zu ihr keine Hauptschwingungsrichtung normal ist. Die dieser entsprechende erste Mittellinie ist ja zur Fläche P unter $95^{\circ}34'$ geneigt, es würde also die zu dieser Mittellinie normale Fläche unter einem Winkel von $174^{\circ}26'$ gegen P stehen, während $P:m = 146^{\circ}12'$ beträgt.

Beide Annahmen für m sind also unmöglich und in weiterer Folge auch beide rhombische Stellungen.

Aber hiermit sind noch nicht alle zu erhebenden Einwüfe beseitigt; es fragt sich nun noch, ob nicht y ein rhombisches Pinakoid sei, da die erste Mittellinie dieser Fläche sehr nahe parallel ist.

Wir haben $P : y = 84^{\circ}4'$ mit den Schwankungen 0 bis $24'$ und P zur ersten Mittellinie $= 84^{\circ}26'$, also eine sehr erhebliche Annäherung, die zur Prüfung auffordert, wenngleich die besten Messungen $P : y = 84^{\circ}4'$ ergeben.

Nimmt man zur Untersuchung $y = 0$ P , $M = \infty$ $P \infty$ an, betrachtet x als hinteres Doma $\frac{P \infty}{2}$, 0 als $\frac{P}{2}$, so hat man der Berechnung des Axenverhältnisses die gemessenen Werthe :

$$0 : 0' = 123^{\circ}30', \quad x : y = 150^{\circ}53'$$

zu Grunde zu legen und erhält :

$$a : b : c = 0,61504 : 1 : 1,10526.$$

Zur Deduction sämtlicher Formen aus dem Zonenverband ist nun noch die Feststellung des Axenschnittes einer Fläche nöthig, wozu eine Winkelangabe erforderlich wird; wählen wir hierzu $k : y = 153^{\circ}26'$, hergeleitet, da im vorliegenden Falle nicht direct meßbar, aus den sehr guten Messungen $T : T = 127^{\circ}30'$ und $y : T = 143^{\circ}20'$, so wird $k =$

$$\frac{9/10 P \infty}{2}.$$

Die sämtlichen Formen des Systems aber erhalten die nachfolgenden Werthe, denen zum Vergleich die Flächenausdrücke, vom monoklinen Axensystem hergeleitet, zur Seite gestellt sind :

$$\begin{array}{lll} 1. & P & v \frac{18 P \infty}{2} \quad 0 P \\ 2. & m & h \frac{27/8 P \infty}{2} \quad + 1/2 P \infty \end{array}$$

3.	x	h	$\frac{P \infty}{2}$	$+ P \infty$
4.	y		0 P.	$+ 2 P \infty$
5.	k	v	$\frac{9/10 P \infty}{2}$	$\infty P \infty$
6.	o	h	$\frac{P}{2}$	$+ P$
7.	g	h	$\frac{27/8 P \bar{3}}{2}$	$+ 1/2 P$
8.	T	v	$\frac{9/10 P}{2}$	∞P
9.	z	v	$\frac{27/10 P \bar{3}}{2}$	$\infty P \bar{3}$
10.	M		$\infty P \infty$	$\infty P \infty$
11.	n	v	$\frac{18 P}{2}$	$2 P \infty$

Ganz abgesehen von der geringen, hier übrigens nicht näher zu erörternden Uebereinstimmung gemessener und gerechneter Winkel unter Zugrundelegung rhombischer Axen und Flächenausdrücke, kann beim bloßen Anblick des Vorstehenden keinen Augenblick ein Zweifel bestehen, welchen Axenschnitten der Vorzug zu geben, welches System sonach anzunehmen ist. Aus allen diesen Betrachtungen ist aber der Schluss zu ziehen, daß das Luteokobaltchlorid in Rücksicht auf Symmetrie, Winkelverhältnisse, Zwillingsbildungen und optische Eigenschaften nicht dem rhombischen, sondern dem monoklinen Systeme angehöre.

6) *Isuretin.*

Vgl. „Ueber Isuretin, eine dem Harnstoff isomere Base“ von W. Lossen und P. Schifferdecker *), Zeitschrift für Chemie 1871, 594.

*) Die ausführliche Abhandlung wird im nächsten Heft dieser Annalen erscheinen.

Die Krystalle dieses Körpers besitzen zwar recht glatte, auch ziemlich gut reflectirende Flächen, allein, wenige Minuten der Luft ausgesetzt, werden dieselben durch Feuchtigkeitsaufnahme trübe und man beobachtet sogar ein Abschmelzen der früher scharfen Kanten.

Die Messungen konnten daher nur bei ziemlich dicht vor dem Goniometer angebrachter Lichtquelle im verdunkelten Zimmer vollzogen werden und ist es wohl nur einem günstigen Zufalle zuzuschreiben, daß die aus den Grundwinkeln gerechneten von den gemessenen nicht erheblicher differiren.

Krystalssystem : Rhombisch.

$$\tilde{a} : \tilde{b} : \tilde{c} = 0,65563 : 1 : 1,12041.$$

$$\text{Fundamentalwinkel : } \infty P : \infty P = 113^{\circ}30'$$

$$P \infty : P \infty = 83^{\circ}30'$$

Vorkommende Gestalten : ∞P , $P \infty$, $1. \frac{P}{2}$, dazu tritt selten $0 P$,
 m , a , c ,

noch seltener $r \frac{P}{2}$.

Die Hauptformen stellt Fig. 5 dar. Habitus säulenförmig nach m . Farbe weiß, nur die kleinen Krystalle sind ganz durchsichtig. Deutliche Spaltung ist nicht wahrzunehmen.

Man rechnet folgende Winkel :

1) 0 als vollflächige Pyramide P betrachtet :

$$\text{Neigung in den brachydiagonalen Polkanten } X = 120^{\circ}59'32''$$

$$\text{Neigung in den makrodiagonalen Polkanten } Y = 82^{\circ}37'2''$$

$$\text{Neigung in den Mittelkanten } Z = 127^{\circ}50'54''$$

$$\text{Neigung von } X \text{ zur Axe } a = 48^{\circ}15'0''$$

$$\text{Neigung von } Y \text{ zur Axe } b = 59^{\circ}39'54''$$

$$\text{Neigung von } Z \text{ zur Axe } b = 43^{\circ}15'0''$$

2) 0 als rhombisches Sphenoïd betrachtet :

$$X' = 59^{\circ}0'28''$$

$$Y' = 97^{\circ}22'58''$$

$$Z' = 52^{\circ}9'6''.$$

Ferner hat man :

	Berechnet	Gemessen
$m : m' =$	—	$113^{\circ}30'$
$m : a \left. \vphantom{\begin{matrix} m : a \\ m' : a' \end{matrix}} \right\} =$	$114^{\circ}8'44''$	$114^{\circ}0'$
$m' : a' \left. \vphantom{\begin{matrix} m : a \\ m' : a' \end{matrix}} \right\} =$		$113^{\circ}57'$
$a' : o =$	$131^{\circ}18'31''$	$131^{\circ}10'$
$m' : o =$	$153^{\circ}55'27''$	$154^{\circ}0'$
$a : a' =$	—	$83^{\circ}30'$

Optische Verhältnisse. Die Ebene der optischen Axen ist a b. Die erste, positive Mittellinie steht auf der geraden Abstumpfung der scharfen Säulenkante senkrecht, fällt daher mit b zusammen. Dispersion $\rho < v$.

I. Platte $2 E_a =$	$92^{\circ}2'$ Roth, $94^{\circ}30'$ Blau
II. Platte $2 E_a =$	$92^{\circ}18'$ Roth, $94^{\circ}30'$ Blau
Mittel $2 E_a =$	$92^{\circ}10'$ Roth, $94^{\circ}30'$ Blau.
I. Platte $2 H_a =$	$58^{\circ} 5'$ Roth, $59^{\circ}36'$ Blau
II. Platte $2 H_a =$	$58^{\circ}10'$ Roth, $59^{\circ}32'$ Blau
Mittel $2 H_a =$	$58^{\circ}7\frac{1}{2}'$ Roth, $59^{\circ}34'$ Blau.

Sehr merkwürdig ist an diesem Körper das Auftreten des rhombischen Sphenoids $l \frac{P}{2}$, das weitaus am häufigsten vorkommt, im Vergleich zu seinem selten zu beobachtenden Gegenkörper $r \frac{P}{2}$. Nicht zu verkennen ist darin eine gewisse Anlage zu hemiëdrischer Formenbildung, die beiden isomeren Körpern : Harnstoff und Isuretin gemeinsam ist, am ersteren tritt ja, wie bekannt, die quadratische Stammpyramide ebenfalls als Sphenoid auf.

Beiträge zur Kenntniss des Neurins;

von *Julius Mauthner*, stud. med.

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsacademie.

(Eingelaufen den 27. December 1872.)

Als ich im verflossenen Sommer eine grössere Quantität fauler Ochsen-galle verarbeitete, fiel mir beim Eindampfen dieser Flüssigkeit der intensive Geruch nach *Trimethylamin* auf; ich neigte mich sofort der Ansicht zu, dass der Grund dieser Erscheinung in der bereits bekannten Zerlegung des Neurins (das zuerst von *Strecker* als Bestandtheil der Galle erkannt wurde) in *Trimethylamin* und *Aethylglycol* zu suchen sei, und führte zur Beweisführung die folgenden Versuche aus.

Die faule Galle wurde im Dampfbade destillirt, so lange das Destillat noch alkalische Reaction zeigte; das gesammte Destillat, welches im Wesentlichen eine wässerige Lösung von Ammoniak und Trimethylamin repräsentirte, wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und hierauf bis zur Syrupconsistenz verdampft; das so erhaltene Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Trimethylamin wurde mit absolutem Alkohol geschüttelt, die Lösung von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Ammoniak abfiltrirt, der Alkohol durch Destillation entfernt und der trockene Rückstand zur Trennung der letzten Antheile des Ammoniaksalzes abermals mit absolutem Alkohol behandelt. Die Lösung des schwefelsauren Trimethylamins wurde verdampft und der Rückstand mit reiner Kalilauge destillirt, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und mit Platinchlorid versetzt. Als diese Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure mehrere Tage gestanden hatte, erschienen prächtige orangerothe Octaëder, deren chemische und kry-

stallographische *) Untersuchung ergab, daß dieselben aus der Doppelverbindung des *salzsauren Trimethylamins* mit *Platinchlorid* bestehen. Die Krystalle zeigten nämlich beim Uebergießen mit Kalilauge sofort den charakteristischen Geruch des *Trimethylamins* und gaben folgende analytische Resultate :

- I. 0,3944 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen 0,1444 Platin, entsprechend 36,61 pC.
- II. 0,5320 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,1977 Wasser und 0,268 Kohlensäure, entsprechend 4,11 pC. Wasserstoff und 13,73 pC. Kohlenstoff.
- III. 0,445 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen 0,1633 Platin, entsprechend 36,69 pC.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
Pt	197,88	37,29	36,61	—	36,69
Cl ₆	212,76	40,10	—	—	—
C ₆	72	13,57	—	13,73	—
H ₂₀	20	3,77	—	4,11	—
N ₂	28	5,27	—	—	—
	530,64	100,00.			

War es nun auch leicht und vollständig gelungen, das Auftreten des Trimethylamins in der faulen Galle nachzuweisen, so bot das Aufsuchen des Aethylglycols nicht zu bewältigende Hindernisse. Die nach dem Abdestilliren des Trimethylamins zurückbleibende braune dickflüssige Masse erwies sich als so unerquicklich, daß ich nach langer, mühevoller Arbeit es aufgeben mußte, daraus die kleinen Mengen des Glycols, die sich bei der Zerlegung des Neurins bilden können, abzuscheiden und für die nähere Untersuchung zu präpariren.

*) Herr Dr. A. Brezina, Assistent am Wiener Hof-Mineralien cabinet, hatte die Güte, die Krystalle zu messen, und theilte mir mit, daß die von ihm an denselben beobachtete Krystallform identisch sei mit der für das salzsaure Trimethylamin-Platinchlorid gefundenen.

Wenn es auch immerhin von Interesse gewesen wäre, auch diesen zweiten Theil des Beweises für die Zerlegung des Neurins in der faulen Galle zu liefern, so schien mir derselbe doch nicht unumgänglich nöthig, da man das Auftreten des Trimethylamins ungezwungen doch nur durch diesen Proceß erklären kann, und ich lenkte mein Augenmerk vielmehr darauf, die bisher noch nicht bekannten Bedingungen festzustellen, unter denen das Neurin in unserem Falle sich zerlegt.

Zunächst mußte man die Einwirkung der Wärme kennen lernen, sie könnte möglicherweise bei der Destillation die Zersetzung des Neurins in der Galle bewirkt haben; findet man doch überall die Angabe, daß eine wässerige Neurinlösung beim Erhitzen sich zerlegt. Es wurde der *frische* Inhalt von zehn Ochsen - Gallenblasen im Dampfbade der Destillation unterworfen und etwa 1 Liter abdestillirt; das Destillat zeigte *nicht die Spur eines Geruchs nach Trimethylamin, war in seiner Reaction neutral und wurde schon durch einen Tropfen Schwefelsäure sauer; als nach Zusatz der Schwefelsäure verdampft und der dabei bleibende Rückstand mit Aetzkali versetzt wurde, konnte gleichfalls nicht der Geruch des Trimethylamins wahrgenommen werden.* Durch diesen Versuch war nun erwiesen, daß durch die Erwärmung der Galle im Dampfbade das in ihr enthaltene Neurin nicht zerlegt werde und es konnte somit die von mir beobachtete Zerlegung nur durch die Fäulniß bewirkt worden sein.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, mußte ich die Einwirkung von faulenden Substanzen auf das Neurin untersuchen. Das zu den diesbezüglichen Experimenten verwendete Neurin bereitete ich mir aus Eidottern nach der vortrefflichen Methode von Diakonow.

Die Platindoppolverbindung des Neurins, welche ich in prächtigen, vollkommen durchsichtigen, zolllangen Krystallen

erhielt, wurde analysirt, damit ich über die Reinheit der Verbindung Gewissheit erlangte; erst dann wurde nach Entfernung des Platins durch Schwefelwasserstoff und der Salzsäure durch frisch gefälltes Silberoxyd eine wässerige Lösung von Neurin dargestellt, welche einen Gehalt von 1,4 pC. Neurin zeigte.

Bei einer mit dem Platindoppelsalze des Neurins vorgenommenen Platinbestimmung hinterliessen 0,4148 Grm. der Substanz nach dem Glühen 0,1315 Platin, welche 31,7 pC. entsprechen; die Rechnung verlangt 31,87 pC.

Die Neurinlösung sollte nun mit Substanzen zusammengebracht werden, welche leicht in Fäulniss gerathen, und wenn die Fäulniss einige Tage angedauert hatte, auf Trimethylamin untersucht werden. Als faulende Substanzen wurden Blut und Galle benutzt, und da diese Körper selbst bei der Fäulniss flüchtige, alkalisch reagirende Producte liefern, da ferner in einer reinen Neurinlösung beim Erwärmen auf 100° immerhin eine geringe Zersetzung stattfinden kann, so mußten Versuche mit den mit Wasser verdünnten faulenden Flüssigkeiten, ferner mit reiner Neurinlösung und endlich mit Neurinlösung, welche mit Blut oder Galle versetzt war, angestellt werden.

Die bei den Versuchen angewendete Methode war folgende :

Die betreffenden Flüssigkeiten wurden in Retorten gebracht, deren jede mit einem Kölbchen dicht verbunden war, in dem sich eine genau gemessene Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalte befand. Die Apparate wurden neben einander in einem Raume von constanter Zimmertemperatur aufgestellt und nach mehrtägigem Stehen der Inhalt der Retorten im Wasserbade der Destillation unterworfen, wobei das Destillat in dem mit der Retorte verbundenen, Schwefelsäure enthaltenden Kölbchen, welches gut gekühlt war, aufgefangen wurde; wenn etwa ein Drittel des Retorteninhalts überdestillirt war, wurde mit Normalnatronlauge titrirt, um die zur

Neutralisation des Destillats erforderliche Menge der Säure zu finden. Alle Versuche wurden bezüglich der Zeitdauer und der Methode im Allgemeinen ganz gleich ausgeführt.

Ich lasse nun die Resultate von drei Versuchsreihen folgen :

A.

- I. Retorteninhalt : 100 CC. Wasser, 5 CC. Galle; nach 10 tägigem Stehen wurde destillirt.
- II. 100 CC. Neurinlösung von 1,4 pC. Neuringehalt mit 5 CC. Galle versetzt wurden nach 10 Tagen destillirt.
- III. 100 CC. Wasser mit 5 CC. Blut versetzt wurden nach 10 Tagen destillirt.
- IV. 100 CC. 1,4 procentige Neurinlösung mit 5 CC. Blut versetzt wurden nach 10 Tagen destillirt.
- V. 100 CC. 1,4procentige Neurinlösung wurden ohne jeden Zusatz in eine Retorte gebracht und nach 10 Tagen der Destillation unterworfen.

B.

- I. 100 CC. Wasser mit 30 CC. Galle wurden nach 5 Tagen destillirt.
- II. 100 CC. 1,4procentige Neurinlösung mit 30 CC. Galle versetzt wurden nach 5 Tagen destillirt.

C.

- I. 50 CC. 1,5procentige Neurinlösung mit 30 CC. Galle wurden nach 8 Tagen destillirt.
- II. 50 CC. Wasser und 30 CC. Galle wurden nach 8 Tagen destillirt.
- III. 50 CC. 1,5procentige Neurinlösung wurden für sich allein nach 8 tägigem Stehen destillirt.

Die Versuchsergebnisse lassen sich in folgender Weise übersichtlich zusammenstellen :

	Versuch	Zur Sättigung des Destillats verbrauchte Normal säure
Reine Neurinlösung	A V.	0,35 CC.
" "	C III.	0,10 "
Verdünntes Blut	A III.	0,15 "
Verdünnte Galle	A I.	0,22 "
" "	B I.	0,30 "
" "	C II.	0,20 "
Neurinlösung mit Galle	A II.	0,30 "
" " "	B II.	0,40 "
" " "	C I.	0,20 "
Neurinlösung mit Blut	A IV.	0,85 "

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt, daß nur bei dem Versuche A IV., bei welchem die Neurinlösung der Wirkung des faulenden Blutes ausgesetzt war, das Destillat eine erhebliche Menge einer basischen Substanz lieferte, die sich bei näherer Untersuchung als *Trimethylamin* erwies; es wird ferner ersichtlich, daß reine Neurinlösung von der angegebenen Concentration bei der Temperatur des siedenden Wassers kaum merklich zerlegt wird. Auffallend erscheint das Resultat der Einwirkung von Galle auf Neurinlösung; wie aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, wurde das Neurin dabei gar nicht zersetzt; es war aber auch bei allen drei Versuchen A II., B II. und C I., in denen Galle und Neurinlösung mit einander behandelt wurden, absolut keine Fäulniserscheinung eingetreten; während die mit Wasser verdünnte Galle schon nach wenigen Tagen ganz trübe geworden war und einen unerträglichen Geruch besaß, blieb die mit der Neurinlösung versetzte Galle selbst nach wochenlangem Stehen bis auf wenige ausgeschiedene Flocken klar und zeigte nur den schwachen Geruch der frischen Galle.

Das Gesamtergebnis der angestellten Versuche ergibt demnach, daß faulende Körper das Neurin zerlegen und daß als eines der Zerlegungsproducte *Trimethylamin* auftritt; daß somit das in der faulen Galle enthaltene Trimethylamin gewiß von der Zerlegung des darin enthaltenen Neurins herrührt; daß aber ferner größere Mengen von Neurin der Galle zugesetzt deren Fäulnis verhindern.

Außer der gewiß bemerkenswerthen Einwirkung des Neurins auf die Galle habe ich noch mehrere interessante Reactionen beobachtet, welche dasselbe gegenüber den *Eiweißkörpern* zeigt; so verhindert z. B. das Neurin das Coaguliren des Albumins und ist im Stande, Fibrin aufzulösen. Ich behalte mir vor, die Einwirkung des Neurins auf Eiweißkörper ausgedehnt zu untersuchen und seiner Zeit darüber zu berichten.

Bemerkung über meine Wasserluftpumpe; von *Nic. Jagn.*

(Eingelaufen den 14. Januar 1873.)

In diesen Annalen, **165**, 63, findet sich ein Aufsatz unter dem Titel: „*die Pulsirpumpe (Pompe syrène)*“, von D. Mendelejeff, M. Kirpitschoff und G. A. Schmidt“, welcher eine Beschreibung und Theorie meiner Wasserluftpumpe enthält. Derselbe veranlaßt mich zu folgenden Bemerkungen.

Zunächst habe ich zu constatiren, daß ich nicht *Jagno* *), sondern *Jagn* heiße.

Die von den Petersburger Forschern entwickelte Theorie meiner Pumpe ist im Wesentlichen dieselbe, welche ich dargelegt habe, in einem vor etwa zwei Jahren geschriebenen Aufsatz (für das Journal der Moskauer Gesellschaft der Freunde der Naturwissenschaften), der aber aus einem mir unbekannten Grunde bisher nicht im Druck erschienen ist.

Dieser Theorie zufolge ist die Wirkungsweise meiner Pumpe dadurch bedingt, daß eine in Bewegung befindliche Wassersäule (wie beim hydraulischen Widder) plötzlich durch ein Ventil in ihrer Bewegung gehemmt wird. Während beim hydraulischen Widder der *Druck* (oder Stofs), welcher im Moment des Ventilschlusses *vor* dem Ventil entsteht, zur *Comprimirung* von Luft und weiterhin zur Hebung von Wasser benutzt wird, so habe ich, indem ich meine Pumpe construirte, von der *Druckverminderung* (dem negativen Stofs), welche

*) Der in dem betreffenden Manuscript nicht ganz deutlich geschriebene Namen des Erfinders der Pulsirpumpe wurde *Jagno* gelesen, weil er so in einem Berichte des Herrn v. Richter aus St. Petersburg (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 328) gegeben ist.

hinter dem Ventil entsteht, Anwendung machen wollen zum Zweck der *Luftverdünnung*.

Dafs meine Pumpe auf diesem Princip, d. i. auf dem Princip des hydraulischen Stofses, begründet ist, darin sind die Verfasser des citirten Aufsatzes mit mir vollkommen einverstanden. Um so überraschender war es für mich, zu lesen (S. 64), dafs meine Pumpe mit dem hydraulischen Widder nur zum Theil eine, wenn auch sehr entfernte, Aehnlichkeit haben soll, während sie nach der Meinung der genannten Herren den umgekehrten Fall der im bekannten Injector von Giffard *) (nicht Jiffard) oder im Pulverisator auftretenden Erscheinung darbieten soll. •

Ich meine im Gegentheil, auf Grund des oben Gesagten, dafs meine Pumpe im Wesentlichen nichts weiter ist, als die Umkehrung des hydraulischen Widders, und dafs sie zu dem Giffard'schen Injector sowohl, wie zu dem sogenannten Pulverisator keine oder nur eine sehr entfernte Beziehung hat.

Denn bei den zuletzt genannten Apparaten ist es ein *continuirlicher* Luft- oder Dampfstrom, welcher die Wirkung hervorbringt. Beim Widder sowie bei meiner Wasserluftpumpe ist es die *Unterbrechung* des Wasserstroms durch ein Ventil, welche den Effect erzielt.

Bei meinem Apparat hat ferner die *Masse* des in der vertikalen Glasröhre a b (siehe die zu dem citirten Aufsatz gehörige Zeichnung, Taf. I., Fig. 1) sich im Moment der Schliessung des Ventils befindlichen Wassersäule *in ihrer Gesamtheit* einen wesentlichen Antheil an der Erzielung des Effectes. Bei dem Pulverisator aber, sowie dem Giffard'schen Injector, spielt die Masse des in Bewegung befindlichen

*) Siehe Bull. de la Soc. d'Encouragement, [2] 6, 1859; auch Civilingenieur 1859, 5, 243; sowie Dingler's polyt. Journ. 153, 324 und 154, 409.

Gases (Luft oder Wasserdampf) keine darartige Rolle; denn in irgend einem Zeitintervall hat nur das Element des Gases an der Arbeit Antheil, welches sich an der Stelle der plötzlichen Veränderung des Strahlquerschnitts befindet.

Das abwechselnde Unterbrechen und Freigeben des Wasserzutritts wird bei meiner Pumpe bewirkt durch einen hängenden Caoutchoucschlauch, der zugleich das nöthige Wasser zuführt. Das Pulsiren desselben ist in der That die Haupteigenthümlichkeit des Apparats und rechtfertigt den Namen, dessen sich Mendelejeff, Kirpitschoff und Schmidt für ihn bedienen.

Was aber die Erklärung betrifft, die in dem Aufsatz der genannten Forscher für diese interessante Erscheinung gegeben ist, so kann ich ihr insofern nicht beistimmen, als der Ton auf Umstände gelegt ist, welche nur beiläufig, nur modificirend auf die bereits vorhandene Erscheinung wirken können. Hervorgebracht wird meiner Ansicht nach das Pulsiren durch andere Umstände, die von den Verfassern entweder gar nicht oder nur nebenbei erwähnt werden, nämlich 1) durch die Elasticität und 2) durch die Schwere des hängenden Caoutchoucschlauchs.

Stellen wir uns vor, das Caoutchoucrohr *k l* (Fig. 1) sowohl, wie die Glasröhre *a b* seien mit Wasser gefüllt, der Wasser zuführende Hahn aber geschlossen, so wird einerseits die in *a b* hängende Wassersäule (wie die Verfasser richtig bemerken), andererseits aber auch die Schwere der hängenden Caoutchoucröhre das Schliessen der Oeffnung bei *a* zur Folge haben. Wird nun der Hahn geöffnet, so wird das Wasser im ersten Moment nicht den vollen, von der Höhe des Niveaus im Reservoir abhängigen Druck auf die inneren Wände ausüben, da die Wände vermöge ihrer Elasticität nachgeben, sich ausdehnen. Sobald aber das Wasser den Druck erlangt hat, der zur Ueberwindung des Gegendrucks der Wassersäule

a b sowohl, wie der Schwere des hängenden Schlauchs erforderlich ist, so wird es das über a befindliche Stück des letzteren heben und so in die Glasröhre a b einfließen.

Sobald das Wasser in Fluß gekommen ist, wird der auf die Wände ausgeübte hydraulische Druck aus bekannten Gründen abnehmen, und indem der durch den Wasserdruk ausge dehnt gewesene Caoutchoucschlauch sich wieder zusammenzieht, wird durch das Ventil a momentan eine gröfsere Menge Wasser in die Röhre a b getrieben werden, als durch den Wasserhahn gleichzeitig nachtreten kann; denn das zunächst nachfließende Wasser wird wiederum zur Ausdehnung des Schlauchs, resp. zu dessen Füllung verwandt werden. Während dieser Zeit, wo also in dem Theile der Caoutchoucröhre, der sich vor ihrem Ende, d. i. vor dem Ventil a befindet, auf einen Augenblick ein Druck herrscht, welcher nicht im Stande ist, der Schwere des Schlauchs das Gleichgewicht zu halten, wird der letztere sich senken, was das Schliessen des Ventils zur Folge haben mufs.

Das sind die Umstände, welche das Schliessen des Ventils zunächst herbeiführen. Mendelejeff, Kirpitschhoff und Schmidt sind der Meinung, dafs dies durch den Zug der in der Glasröhre a b nach unten sich bewegenden Wassersäule bewirkt wird (S. 74). Man mufs zugeben, dafs *nach bereits erfolgtem* Schluß des Ventils dieser Zug ein festeres Andrücken des betreffenden Stücks der Caoutchoucröhre an den Rand der Glasröhre a b zur Folge hat, aber bedingt ist der Ventilschluß durch diesen Zug nicht.

Dafs ein völliges Schliessen des Ventils unmöglich ist, wenn die Wasser zuführende Röhre k l nicht elastisch und nicht nachgiebig ist, ergiebt sich unter anderem aus folgender Betrachtung.

Gesetzt, das Ventil a sei so weit geöffnet, als bei dem gegebenen hydraulischen Druck möglich ist. Indem sich das

Wasser nun in Gang setzt, sein Druck auf die Röhrenwände abnimmt und die Schwere des Schlauchs die Ueberhand gewinnt, wird sich der über a befindliche Röhrentheil senken und die Durchflußöffnung verkleinern. Diefs wird aber nur bis zu einer gewissen Grenze statthaben. Denn indem die Durchflußöffnung sich verringert, wird sich der Wasserstrom verlangsamen, und es wird ein Zeitpunkt eintreten, wo der dadurch vergrößerte hydraulische Druck der Schwere des Schlauchs, sowie auch dem negativen Druck der in a b ziehenden Wassersäule das Gleichgewicht hält, in Folge davon eine vollständige Schließung des Ventils nicht stattfinden kann. Von diesem Zeitpunkt an wird das Wasser in einem *ununterbrochenen* Strom in die Röhre a b hineinfließen, ein Pulsiren nicht eintreten, und der Apparat den Fall des einfachen Aspirators darbieten.

Dafs dagegen bei Anwendung eines *elastischen* Wasserzuführrohres der vollständige Schlufs des Ventils möglich wird, ist eben darin begründet, dafs der Verkleinerung der Durchströmungsöffnung bei a eine Verengerung des ganzen Schlauchs parallel geht und der hydraulische Druck, der bei nicht nachgiebigem Zuleitungsrohr das Ventil offen hält, aus oben erörterten Gründen nicht augenblicklich zur Wirkung gelangen kann.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, Ende December 1872.

Ueber das Excretin;

von Dr. *Friedrich Hinterberger*.

(Der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung
am 10. October 1872.)

Das Excretin wurde von Marcet *) in den Excrementen des Menschen entdeckt und für einen schwefelhaltigen Körper von der Formel $C_{78}H_{156}SO_2$ erklärt.

Bei einer Untersuchung meiner frischen Excremente, welche ich drei Jahre fortsetzte, erhielt ich von 100 Pfund der frischen Excremente 8 Grm. reines Excretin. Das Excretin der verschiedenen Darstellungsweisen enthielt manchmal 2,8 und auch mehr Procente Schwefel und häufig 0,6 bis 7 pC. Stickstoff. Dieses Verhalten, sowie der Umstand, daß meine Analysen mit der Analyse Marcet's nicht stimmten, brachten mich zu der Vermuthung, daß man es hier mit einem unreinen Körper zu thun habe.

Es ist mir in der That gelungen, das Excretin frei von Schwefel und Stickstoff zu erhalten und mit Hülfe einer Bromverbindung die empirische Formel des Excretins festzustellen. Die Darstellung bestand in Folgendem: 214 Grm. der frischen Excremente **) wurden täglich mit 350 CC. Weingeist von 90 Vol.-pC. ausgekocht. Hierzu diente eine Flasche von Weisblech von 16 Ctm. Höhe und 11 Ctm. Durchmesser, welche mit einem Rückflusskühler verbunden war. Die erhaltene weingeistige Lösung wurde auf ein faltiges Filter gegossen und der Rückstand in der Flasche nochmals mit 175 CC. Weingeist von 90 Vol.-pC. ausgezogen. Die weingeistige Lösung ist dunkelbraun und setzt nach *achttägigem Stehen* einen Niederschlag ab, welcher im trockenen Zustande beinahe schwarz ist. Dieser Niederschlag besteht aus Excretin und dem Magnesiumsalze einer Gallensäure oder einer neuen Säure. Dieses Magnesiumsalz ist sehr schwer in Weingeist löslich, läßt sich durch Krystallisation von dem leicht löslichen Excretin trennen und lieferte bis jetzt die Formel



Wenn es sich darum handelt, reines Excretin darzustellen, bekümmert man sich nicht um den Niederschlag, welcher sich freiwillig aus der weingeistigen Lösung der Excremente absetzt.

*) Chem. Centralblatt 1860, 586; Gmelin's Handb. 7, 2193.

**) 214 Grm. ist das Mittel von 130 gewogenen Stühlen.

Man sammelt vielmehr diesen Niederschlag auf einem Filter, versetzt das Filtrat mit 20 CC. Kalkmilch, welche etwa 1,5 Grm. Kalk enthält und verdünnt die erhaltene Flüssigkeit mit 500 CC. Wasser. Es entsteht ein lichtbrauner Niederschlag, welcher neben anderen Substanzen das Excretin enthält. Dieser Niederschlag wird nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Von 38 Pfund der frischen Excremente erhält man 142 Grm. des Kalkniederschlages, welcher das Excretin enthält.

35 Grm. des lufttrockenen Kalkniederschlages kocht man in einer Blechflasche unter Anwendung des Rückfluskkühlers mit einer Mischung von 75 CC. Weingeist von 90 Vol.-pC. und 75 CC. Aether, filtrirt und kocht den ungelösten Rückstand abermals mit 75 CC. Weingeist und 75 CC. Aether aus.

Läßt man das gelbe Filtrat acht Tage bei einer Temperatur unter 0° ruhig stehen, so scheidet sich alles Excretin in Form von gelben nadelförmigen Krystallen ab, welche zu halbkugelartigen Gruppen vereinigt sind.

Dieses rohe Excretin sammelt man auf einem Filter, wascht es nicht mit Weingeist aus und trocknet es, ohne zu pressen, an der Luft.

Hat man etwa 5 Grm. des rohen Excretins, so reinigt man dasselbe durch Umkrystallisiren. Hierzu benutzt man Weingeist von 95 Vol.-pC. und Blutkohle, wiederholt dasselbe 4 bis 5 mal und sorgt dafür, daß die Krystallisation immer bei einer Temperatur unter 0° vor sich geht.

Erhitzt man das so erhaltene Excretin mit Kalium in einer kleinen Eprouvete und behandelt den Rückstand nach dem Verbrennen des Kaliums mit wenig Wasser, so erhält man eine Lösung, welche eine verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium nicht violett färbt, mithin frei von Schwefel ist.

Unreines schwefelhaltiges Excretin läßt sich auch durch Destillation mit der zehnfachen Menge Kalk schwefelfrei darstellen, scheint aber hierbei die Eigenschaft, zu krystallisiren, einzubüßen, ohne seine Zusammensetzung zu ändern.

Behufs der Elementaranalyse wurde das Excretin über Schwefelsäure getrocknet und im Platinschiffchen unter schließlicher Anwendung von Sauerstoffgas verbrannt.

- I. 0,3024 Grm. Substanz gaben 0,9035 Kohlensäure und 0,8874 Wasser.
- II. 0,3534 Grm. Substanz gaben 1,057 Kohlensäure und 0,401 Wasser.
- III. 0,3209 Grm. Substanz gaben 0,9692 Kohlensäure und 0,361 Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich als einfachste Formel $C_{20}H_{36}O$, nach welcher sich Rechnung und Versuch in folgender Weise vergleichen :

	Berechnet	Gefunden			Im Mittel
		I.	II.	III.	
C_{20}	82,19	81,48	81,57	82,37	81,81
H_{36}	12,33	12,39	12,60	12,49	12,50
O	5,48	—	—	—	—

Das Cholestearin $C_{26}H_{44}O$ kommt dem Excretin in der procentischen Zusammensetzung nahe. Das Cholestearin löst sich aber schwerer in Eisessig, als das Excretin. Die Lösung des Cholestearins in Eisessig zeigt unter dem Mikroscope schöne seideglänzende sechsseitige Prismen *), während die Lösung des Excretins in Eisessig kugelige Massen bildet. Das Cholestearin giebt mit Brom ein Substitutionsproduct mit 7 Atom Brom und ein Additionsproduct mit 2 Atom Brom **), während das Excretin sich in folgender Weise verhält.

Behandelt man das Excretin mit Brom, so entsteht unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche beim Uebergießen mit Aether zu einer braunen harzartigen Masse zusammenballt. Kocht man diese Masse nach dem Verjagen des freien Broms mit einer Mischung von Alkohol und Aether, so löst sie sich. Die Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten harte spröde, zu Kugeln vereinigte Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren farblos werden. Das erhaltene Bromproduct ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in alkoholhaltigem Aether und schmilzt beim Erhitzen im Wasserbade.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit chromsaurem Blei verbrannt und zur Ermittlung des Bromgehaltes mit Kalk geglüht.

I. 0,4746 Grm. Substanz gaben 0,9388 Kohlensäure und 0,3271 Wasser.

II. 0,3574 Grm. Substanz gaben 0,298 Bromsilber.

Diese Analysen führen zur Formel $C_{20}H_{34}Br_2O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

*) Diese Annalen **123**, 107.

) Daselbst **146, 175.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{20}	53,33	53,94	—
H_{34}	7,55	7,65	—
Br_2	35,55	—	35,47
O	3,57	—	—

Während es mithin leicht ist, aus dem Excretin ein kry-
stallisirtes Bibromexcretin darzustellen, gelang es nicht, das
Chlorexcretin zu bereiten. Versetzt man nämlich die wein-
geistige Lösung des Excretins mit Wasser, fügt zur erhaltenen
Emulsion Chlorwasser und schüttelt, so erhält man beim Ver-
dunsten eine farblose syrupartige Masse.

Es ging mir leider das Material aus, um weitere Ver-
suche anzustellen, um über die Structur des Excretins ins
Reine zu kommen. Ich kann daher unterdessen nur die
empirische Formel des reinen Excretins $C_{20}H_{36}O$ und die
Formel des daraus dargestellten Bibromexcretins $C_{20}H_{34}Br_2O$
als Endresultate dieser Arbeit anführen.

Studien über die Alkaloïde der Chinarinden; von *O. Hesse*.

(Eingelaufen den 31. Januar 1873.)

Es war im Jahre 1638 als der Amtmann Juan Lopez de Canizares durch die bekannte Heilung der Gräfin Chinchon die Aufmerksamkeit des Arztes Juan de Vega auf die Rinde eines in der Nähe von Loxa wachsenden Baumes lenkte und so der Urheber einer Literatur wurde, die so umfangreich, wie sie jetzt ist, gleichwohl über Manches sichere Auskunft nicht giebt, weil der allmählig leicht zugänglich werdende Gegenstand nicht selten Bearbeiter fand, welche nicht immer im Stande waren, die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich ihnen bei der Untersuchung der fraglichen Rinden entgegenstellten. Die Folge davon war, daß die Verwirrungen, die sich ursprünglich auf dem betreffenden Gebiete der Pharmakologie und Botanik vollzogen, schliesslich in das Gebiet der Chemie hinübergetragen wurden. Obgleich durch die Entdeckung der antifebril wirkenden Bestandtheile der Chinarinden, des Cinchonins und Chinins, eine sichere Basis für derartige Untersuchungen geschaffen wurde, so wurden doch später häufig andere Substanzen mit diesen Stoffen verwechselt und wiederum die längst entdeckten Alkaloïde von Neuem entdeckt. Doch wurden sie dann mit Eigenschaften begabt gefunden, die man an den früher entdeckten Substanzen wegen ungenügender Bearbeitung derselben nicht beobachtet hatte. Es schien mir deshalb der Mühe werth zu sein, eine kleine Wanderung auf diesem Gebiete vorzunehmen, deren Resultat ich in dem Folgenden niederlege.

Ehe ich aber auf den Gegenstand selbst eingehe, glaubte

ich einige Worte über den Begriff „Chinarinde“ diesem vorausschicken zu sollen.

Unter Chinarinden wurden bis vor etwa zwei Decennien alle die Rinden derjenigen Bäume resp. Sträucher verstanden, welche das von Linné 1753 in seinen *Species plantarum* aufgestellte Genus *Cinchona* umfaßte. Später zerlegte Karsten dieses Genus in drei Theile, nämlich in *Cinchona*, *Heterasca* und *Ladenbergia*, bis Weddell *) die beiden letzten Triben wieder in das Genus *Buena* vereinigte und sagte, daß die zu dem Genus *Cinchona* gehörigen Species sich vor den anderen verwandten Pflanzen durch folgende Merkmale auszeichnen: Von unten nach oben aufspringende Samenkapseln, verfilzte Keulenhaare, welche die Lappen der Blumenkrone zieren, Wohlgeruch der Blüthen, Vorkommen von gewissen Alkaloiden in den Rinden ihrer Stämme.

Bezüglich des letzteren Merkmals, das für Weddell von großer Bedeutung für die Diagnose der Chinarinden ist, führt dieser Gelehrte an, daß ihm Howard im November 1869 den Erfahrungssatz, daß das Vorkommen der sogenannten eigentlichen Chinaalkaloide nur auf die ächten Cinchonon beschränkt sei, bestätigt habe und ist deshalb der Meinung, daß dieses Axiom so sicher fundirt sei, daß es durch keinerlei Einwände gestürzt werden könne.

Somit würden die Buenen nur solche Rinden liefern, welche keine Alkaloide, wenigstens nicht solche enthalten, die in den ächten Chinarinden anzutreffen sind. Da andererseits die Cinchonarinden oder ächten Chinarinden, wie solche aus Südamerika zu uns gelangen, eine gewisse Aehnlichkeit in ihrem anatomischen Bau durchblicken lassen, darin aber von

*) Uebersicht der Cinchonon von Weddell, deutsch bearbeitet von Flückiger, S. 7.

den Buenarinden wesentlich verschieden sind, so hat es den Anschein, als ob zwischen den chemischen und morphologischen Eigenthümlichkeiten der sie liefernden Pflanzen ein Zusammenhang bestände.

Inzwischen habe ich aber gezeigt, daß die *China cuprea*, welche im anatomischen Bau von den ächten Chinarinden merklich verschieden ist, doch Chinin und andere Alkaloïde enthält, wie wir sie in den Cinchonarinden antreffen. Auch scheint die Aechtheit der Chinarinden keinen Antheil an dem Vorkommen der Chinaalkaloïde zu haben; denn Karsten *) hat an den Cinchonen in ihrer Heimath nachgewiesen und ich **) habe es hier bestätigen können, daß bisweilen Cinchonarinden keine Spur von Alkaloiden enthalten. Auch hat Karsten durch viele Versuche für die Species *C. lancifolia* und *C. corymbosa* festgestellt, daß nicht etwa individuelle Verschiedenheit der Pflanzen den veränderten Alkaloidgehalt bedinge, sondern daß der Boden und klimatische Verhältnisse, von denen die Ernährung und Entwicklung der Pflanzen abhängt, denselben hervorrufe. Diese Veränderungen erstrecken sich aber nicht allein auf die relativen Mengen der einzelnen Alkaloïde, sondern, wie wir an der in Ostindien cultivirten *Cinchona succirubra* sehen, ganz besonders auf deren Qualität. Wir dürfen daher erwarten, daß durch die fortgesetzten Versuche, welche die Acclimatisation der Cinchonen an verschiedenen Orten bezwecken, auch neue Chinaalkaloïde erzielt werden.

I. Chinin.

Das Chinin wurde 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt und namentlich seine Verbindung mit Schwefelsäure

*) Die medicinischen Chinarinden Neu-Granada's, S. 17 und 20.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 818.

näher untersucht, deren Eigenschaften es möglich machten, dieses Alkaloid leicht und bequem von anderen gleichzeitig mit ihm in den Chinarinden vorkommenden Basen frei zu erhalten. Anfänglich wurden zur fabrikmässigen Darstellung desselben in der Hauptsache nur solche Rinden angewandt, welche vorzugsweise Chinin, von den übrigen Chinaalkaloïden aber nur geringe Mengen enthielten, so dafs auf solche Art leicht ein reines Chininsulfat erzielt werden konnte.

Zwar wurden schon frühzeitig amorphe Chinabasen mit Chinin verwechselt, indem der in Aether oder Chloroform lösliche Antheil der Basen, ohne dafs damit weitere Trennungsversuche vorgenommen worden wären, einfach für Chinin gehalten wurde; aber dieser Irrthum wirkte nicht auf die Fabrikation des Chininsulfats zurück, weil bei der Darstellung dieses Salzes die fremden Substanzen in der Mutterlauge blieben. Nur in den wenigen Fällen, in welchen die Rinden beträchtliche Mengen von Cinchonidin enthielten, mag es vielleicht vorgekommen sein, dafs das Chininsulfat nicht frei von schwefelsaurem Cinchonidin war.

Wenn daher Broughton und Andere behaupten, dafs vor dem Jahre 1854 überhaupt kein reines Chininsulfat bekannt gewesen sei, weil man nicht verstanden hätte, das sogenannte Chinidin davon zu trennen, so wird diese Behauptung, da sie den Thatsachen nicht gerecht wird, zu modificiren sein.

Ueber das Chinin und seine Salze ist schon früher *) ausführlich berichtet worden, so dafs ich mich jetzt nur auf wenige Bemerkungen darüber beschränken kann.

Das Chinin bildet mit Schwefelsäure drei Salze : ein neu-

*) Diese Annalen 185, 325.

trales Salz, das aus Wasser mit $7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ *), aus Weingeist mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt, ein einfach-saures und ein zweifach-saures Salz.

Das einfach-schwefelsaure Chinin, im Handel gegenwärtig Chinin bisulfuricum genannt, wurde bereits von Baup dargestellt und ist nach Gerhardt nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, nach Kraut **) aber nach der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, ohne daß die von Baup ermittelten Daten weder zu der einen noch zu der andern Formel paßten.

Das von mir in hübschen Krystallen durch Auflösen von Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Salz wurde sorgfältigst von anhaftender Mutterlauge befreit und alsdann die völlig unverwitterten Krystalle analysirt.

0,893 Grm. derselben gaben bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator 0,177 H_2O ab, dann bei 100 bis 115° C. 0,0275 H_2O und waren nun wasserfrei.

Diese Zahlen sprechen für die Richtigkeit der Gerhardt'schen Formel und zwar entweichen von den 7 Mol. Krystallwasser 6 Mol. im Exsiccator, der Rest = 1 Mol. H_2O erst bei 100 bis 115°.

Berechnet nach		Es fanden	
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$		Hesse	Baup
SO_3	14,59	14,57	13,70
6 H_2O	19,71	19,82	24,66
H_2O	3,28	3,08	
22,99		22,90	

*) Diese Annalen 119, 361. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß absolut unverwittertes Chininsulfat, wie es aus Wasser krystallisirt erhalten wird, 8 Mol. Krystallwasser enthalte. Wie früher erwähnt, so ist das Salz bei einem Krystallwassergehalt, der 7 H_2O entspricht, bedeutend verwittert, was man schon mit unbewaffnetem Auge erkennen kann; gleichwohl wird die Formel mit 7 H_2O , welche Regnault dafür aufstellte, jetzt noch häufig gebraucht, wie es scheint zum Beweis dafür, wie solid ein Irrthum sich oft einnisten kann.

**) Gmelin, organische Chemie 4, 1703.

Das einfach-saure Salz löst sich bei 13° C. in 11 Theilen Wasser, wie auch Baup fand, dagegen löst es sich bedeutend schwerer in absolutem Alkohol. Die Krystalle dieses Salzes werden bei 25 bis 30° opak, indem sie einen Theil des Krystallwassers verlieren.

Das zweifach-schwefelsaure Chinin wird erhalten, wenn man vorerwähntes Salz in einem Ueberschuss mäßig verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung über Schwefelsäure concentrirt. Bei niederer Temperatur scheidet sich dann das Bisulfat in zarten weissen Prismen aus, die sich durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser leicht rein erhalten lassen. Dieses neue Salz löst sich äusserst leicht in kaltem Wasser, mehr noch in heissem Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in Aether. Seine wässerige Lösung zeigt in ausgezeichneter Weise die bekannten Fluorescenzerscheinungen des Chinins. Am Lichte färben sich die Krystalle bald braunroth.

Bei der Analyse dieses Salzes wurden folgende Daten erhalten :

- I. 0,973 Grm. lufttrockene Substanz gaben im Exsiccator 0,1715 H₂O, ferner bei 100° noch 0,0205, in Summe 19,63 pC. Wasser ab, ferner 0,7125 Baryumsulfat.
- II. 0,875 Grm. gaben im Exsiccator 0,147 H₂O, dann bei 130° C. 0,023 H₂O.
- III. 0,9745 Grm. gaben im Exsiccator 0,1645 H₂O, schliesslich bei 100° C. noch 0,023 H₂O.

Hieraus berechnet sich die Formel C₂₀H₂₄N₂O₂, 2SH₂O₄ + 7 H₂O und ergeben sich bezüglich des Krystallwassers ähnliche Verhältnisse, wie beim einfach-schwefelsaurem Chinin :

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
2 SO ₃	24,69	24,61	—	—
6 H ₂ O	16,67	16,62	16,80	16,88
H ₂ O	2,79	2,10	2,63	2,36
	19,46	19,72		

Von den übrigen Salzen des Chinins sei nur noch das Chlorhydrat erwähnt, das in neuerer Zeit durch Verwechselung, oder, wie Hager *) glaubt, durch Vermischen mit Morphinchlorhydrat zu bedauerlichen Unglücksfällen Veranlassung gab. Da sich aber beide Salze sehr verschieden zu verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure, 4 Vol. Wasser) verhalten, so läßt sich leicht ermitteln, ob ein Chininchlorhydrat brauchbar ist oder nicht. Chininchlorhydrat löst sich nämlich in der genannten Säure mit kaum merklicher gelber Farbe auf, die sich nicht verändert, wenn die Lösung auf einige Minuten einer Temperatur von 50 bis 60° ausgesetzt wird. Enthält aber das fragliche Salz Morphin, so färbt sich die Lösung, je nach der vorhandenen Menge Morphinsalz, gelb bis orangeroth. Enthält beispielsweise das Chininsalz fünf Procent salzsaures Morphin, so färbt sich die Lösung orangeroth, beträgt dieser Gehalt nur ein Procent, so nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an und selbst wenn das Chininsalz von dem andern Chlorhydrat nur 0,2 Procent enthält, tritt eine wohl bemerkbare Aenderung der Farbe seiner Lösung ein. Um eventuell eine Täuschung auszuschließen, empfehle ich diese Chininprüfung in folgender Weise auszuführen:

Man nimmt zwei gleichweite Probirröhren von farblosem Glase, bringt in jede Röhre etwa 0,05 Grm. von dem fraglichen, aber gut gemischten Salze und übergießt die Substanz in dem einen Glase mit etwa einem halben Cubikcentimeter verdünnter Schwefelsäure, in dem andern Rohre aber mit eben so viel Salpetersäure von obiger Verdünnung. Beide Probirröhren taucht man in warmes Wasser (von 50 bis 60° C.), das sich, um etwaige Farbenänderungen gut beobachten zu können, entweder in einer weißen Porcellanschale oder in einem farblosen Glase befinden muß. Wenn das Chininsalz

*) Chem. Centralblatt, 1872, 727.

frei von Morphinsalz ist, so sind sich beide Lösungen nach Verlauf von fünf Minuten noch ganz gleich, enthält aber das Salz Morphin, so ändert die salpetersaure Lösung ihr Aussehen schon nach wenigen Augenblicken, während sich die schwefelsaure Lösung in dieser Beziehung nicht verändert. Wenn daher ein Chininchlorhydrat in dieser Weise geprüft eine Farbendifferenz der beiden Lösungen zu erkennen giebt, so sollte es vom Gebrauch ausgeschlossen sein.

Uebrigens muß bemerkt werden, daß nicht allein Morphin diese Reaction zeigt, auch andere Alkaloide, insbesondere mehrere Opiumalkaloide, geben die gleiche oder eine ähnliche Reaction.

Das Chinin besitzt, wie wir von Bouchardat wissen, die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links abzulenken, und zwar fand Bouchardat*), daß $\alpha_r = -121,5^\circ$ bei $22,5^\circ$ und $= -129,59^\circ$ bei 16° ist. Es nimmt daher die specifische Drehkraft des Chinins in der Wärme ab. de Vrij und Alluard**) haben diese Versuche wiederholt, weil sie der Meinung waren, daß Bouchardat ebenfalls mit unreinem Chinin zu thun hatte, wie sie selbst. Beide Chemiker stellten deshalb absolut reines Chinin aus Herapathit dar und fanden nun $\alpha_r = -141,33^\circ$ bei 25° , also erheblich höher als Bouchardat diesen Werth fand. Auf den gelben Lichtstrahl bezogen ergiebt sich in den Versuchen von Bouchardat $\alpha_j = -158,5^\circ$, beziehungsweise $= -169^\circ$, in den Versuchen von de Vrij und Alluard $\alpha_j = -184,35^\circ$.

Um mir über diese Verhältnisse sowohl, wie über die der anderen wichtigeren Chinabasen ein sicheres Urtheil bilden zu können, habe ich zahlreiche Versuche mit Hülfe eines ausgezeichneten Wild'schen großen Polaristrobometers ausge-

*) Gmelin, organische Chemie 4, 1692.

**) Chem. Centralblatt 1864, 1116.

führt. Die sämtlichen Versuche wurden, wenn es nicht besonders bemerkt ist, bei einer Temperatur von 15° C. ausgeführt, als Lichtquelle die homogene Natriumflamme verwendet und als Lösungsmittel für die betreffenden Substanzen solche Fluida in Anwendung gebracht, die für sich die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ablenkten. Im Folgenden bedeutet ferner l die Länge der beobachteten Flüssigkeitssäule in Millimeter ausgedrückt, p den Gehalt der Lösung an Substanz in Volumprocenten und α die beobachtete Ablenkung und zwar im Mittel von je 8 bis 20 Beobachtungen.

Das Chinin, wie es zu meinen Versuchen Verwendung fand, war in verschiedener Weise dargestellt worden.

I. Chininsulfat, das die Eigenschaften besaß, wie sie die deutsche Reichspharmacopöe verlangt, wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Alkaloid aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung mit einem Ueberschuß von Ammoniak niedergeschlagen. Nachdem der Niederschlag krystallinisch geworden war, wurde derselbe abfiltrirt, gut ausgewaschen und Anfangs an der Luft, später im Exsiccator getrocknet. Zum optischen Versuch diente seine alkoholische Lösung.

Bei $p = 2,054$ (wasserfrei) *) und $l = 200$ ergab sich $\alpha = -6,70^{\circ}$.

II. Da nicht zu vermeiden ist, daß bei der fabrikmäßigen Darstellung des Chininsulfates von den in der Mutterlauge befindlichen Substanzen Spuren demselben anhaften, die nur durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses Präparates entfernt werden können, so war es von Interesse zu sehen, welchen Einfluß z. B. ein einmaliges Umkrystallisiren auf das unter I. angewandte Sulfat haben werde, zumal als die Herren de Vrij

*) Die Bestimmungen des Krystallwassers wurden stets an einer besondern Probe ausgeführt, um so die Möglichkeit auszuschließen, daß die Substanz mit einem veränderten Molecularzustand zur Anwendung gelange.

und Alluard anführen, daß man absolut reines Chinin *nur* aus Herapathit erhalten könne. Deshalb wurde das unter I. erwähnte Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisirt und aus dem so erhaltenen Salz das Alkaloid in vorbezeichneter Weise dargestellt.

Es betrug nun bei $p = 3,874$ (wasserfrei und in alkoholischer Lösung) und $l = 200$ $\alpha = -12,86^\circ$.

III. Endlich wurde auch aus dem unter I. erwähnten Sulfat Herapathit dargestellt, dieser in Wasser vertheilt, mit H_2S behandelt und die alsdann sauer reagirende Lösung nach Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak niedergeschlagen. Da aber der so erhaltene Niederschlag etwas grau gefärbt war, so wurde er wieder in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Knochenkohle entfärbt und dann erst das Alkaloid mit Ammoniak gefällt.

a. Hier betrug $p = 4,269$ (wasserfrei und in alkoholischer Lösung), $l = 100$ und $\alpha = -7,07^\circ$.

b. Bei einer Temperatur der alkoholischen Lösung von $25^\circ C.$ und $p = 1,0341$ (wasserfrei), $l = 200$ wurde ferner die Ablenkung $\alpha = -3,36^\circ$ gefunden.

Es berechnet sich somit nach

Versuch			
I.	II.	IIIa.	IIIb.
$\alpha_j = -163,09^\circ$	$-165,97^\circ$	$-165,61^\circ$	$-162,46^\circ$

Hieraus ergibt sich, daß zur Darstellung von absolut reinem Chinin es durchaus nicht nöthig ist, das Chinin erst in Herapathit überzuführen, sobald nämlich das Chininsulfat die von mir besonders empfohlene Probe von Kerner *) besteht, da in diesem Falle schon ein einmaliges Umkrystallisiren des Salzes aus kochendem Wasser genügt, um die Spuren von fremden Substanzen, welche demselben durch Eintrocknen von

*) Diese Annalen 185, 327.

etwas Mutterlauge anhaften, auf ein so geringes Maass zu reduciren, dafs sich dann das so erhaltene Chinin von absolut reinem Chinin in keiner Weise unterscheidet.

Wir haben also für absolut reines Chinin, sei es nun in der einen oder anderen angeführten Weise erhalten worden,

bei 15° C. $\alpha_j = -165,79^\circ$ (Mittel von Versuch II. und IIIa.)

ferner bei 25° C. $\alpha_j = -162,46^\circ$.

Die specifische Drehkraft des Chinins nimmt also in alkoholischer Lösung mit zunehmender Temperatur ab, doch ist diese Abnahme innerhalb der angeführten Temperaturgrenzen sehr gering, jedenfalls nicht so bedeutend als Bouchardat gefunden haben will. Im übrigen stimmen meine betreffenden Resultate befriedigend mit denen Bouchardat's überein, differirten aber erheblich von den Werthen, welche de Vrij und Alluard für $[\alpha]$ gefunden haben. Wahrscheinlich haben die letzteren Chemiker irgend einen Factor unberücksichtigt gelassen, der es machte, dafs sie falsche Resultate erzielten.

Verbindet sich das Chinin mit Säuren zu Salzen, so zeigt es in letzteren je nach der Qualität und relativen Menge der Säure ein verschiedenes Rotationsvermögen, wie wir an den folgenden Beispielen sehen werden.

Das unter II. verzeichnete Sulfat wurde in starkem Alkohol gelöst, so dafs $p = 1,9181$ (wasserfrei) betrug. Es war ferner $l = 220$ und wurde $\alpha = -8,08^\circ$ gefunden, woraus sich α_j für das wasserfreie Salz zu $-191,47^\circ$ ergibt.

Dasselbe Salz wurde mit 6 Mol. SO_3 *) in Wasser gelöst und nun diese Lösung beobachtet. Hier betrug $p = 2,6662$, $l = 220$ und $\alpha = -13,42^\circ$, somit $\alpha_j = -228,78^\circ$.

Wenn also Chininsulfat (wasserfrei gedacht) mit 6 Mol. SO_3 (in Form verdünnter Säure) zusammen in Wasser gelöst wird, so erhöht sich das specifische Drehungsvermögen des Salzes um $37,31^\circ$, oder es beträgt die Rotationskraft des Chinins in seiner neutralen schwefelsauren Verbindung $\alpha_j = -220,43^\circ$

*) Die angewandte Säure enthielt 4 Procent SO_3 dem Volum nach.

oder in saurer Lösung, die auf 1 Mol. Chinin $3\frac{1}{2}$ Mol. SO_3 enthält, $\alpha_j = -264,66^\circ$. de Vry und Alluard fanden für das Chininsulfat, das ihnen unter der Bezeichnung *trois cachets* bekannt ist und welches sie in verdünnter Schwefelsäure (in wie viel?) lösten, $\alpha_j = -255,6^\circ$, woraus für Chinin $\alpha_j = -293,1^\circ$ zu berechnen ist. Dagegen fanden sie für absolut reines Chinin, das sie ebenfalls in einer nicht näher bezeichneten Menge Schwefelsäure lösten, α_j nur $-273,03^\circ$. Offenbar sind diese Differenzen nur durch die Quantität der zugebrachten Schwefelsäure veranlaßt.

Es sei noch erwähnt, daß Bouchardat ebenfalls die Ablenkung des neutralen Chininsulfats bestimmte und $[\alpha]_r$ angeblich in schwach saurer Lösung zu $-147,7^\circ$ oder $\alpha_j = -192,5^\circ$ fand, Zahlen, die sich den von mir ermittelten bedeutend nähern.

Eine erheblich andere spezifische Drehkraft besitzt das Chinin in seinem einfach-schwefelsauren Salz. Dafür wurden gefunden :

I. $p = 1,7671$ (krystallisirt) in alkoholischer Lösung, $l = 200$,
 $\alpha = -5,54^\circ$.

II. Von einer andern Darstellung $p = 6,6869$ (krystallisirt) in wässriger Lösung, $l = 200$ und $\alpha = -20,96^\circ$.

Es ergibt sich somit aus dem Versuch

	I.	II.	Mittel
für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SH}_2\text{O}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	$\alpha_j = -156,75^\circ$	$-156,72$	$-156,73^\circ$
für Chinin	$\alpha_j =$		$-264,30^\circ$

Aus diesen Versuchen ergibt sich das interessante Resultat, daß das Chinin in seiner Verbindung mit Schwefelsäure im Verhältniß von 1 Mol. Base auf 1 Mol. Säure dieselbe spezifische Drehkraft besitzt, wie in einer stark schwefelsauren Lösung des neutralen Sulfats. Wenn daher letzteres in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird, so geht es nur als einfach-saures Salz in Lösung über. Aber auch das Rotationsvermögen des Chinins in dem krystallisirten einfach-sauren

Salz kann durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure erhöht werden.

Von dem einfach-sauren krystallisirten Salze wurden genommen :

- a. $p = 4,054$, $l = 200$, $\text{SO}_3 = 1$ Mol. in Wasser gelöst ergab $\alpha = -13,33^\circ$.
- b. $p = 4,054$, $l = 200$, $\text{SO}_3 = 3$ Mol., ebenfalls in Wasser gelöst ergab $\alpha = -13,50^\circ$.

Es berechnet sich aus dem Versuch

	a.	b.
für das krystallisirte Salz	$\alpha_j = -164,40^\circ$	$-166,5^\circ$
für Chinin	$\alpha_j = -277,23^\circ$	$-280,77^\circ$

Endlich ergab sich für das zweifach-saure Salz in alkoholischer Lösung bei $p = 4,9896$ und $l = 200$ $\alpha = -14,40^\circ$.

daher für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, $2\text{SH}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_j = -144,30^\circ$,
für Chinin	$\alpha_j = -287,62^\circ$.

Wurde dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, so konnte keine namhafte Differenz in der Ablenkung mehr bemerkt werden. Aus diesen Versuchen sehen wir aber auch, dafs das einfach-schwefelsaure Chinin, wenn es mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure behandelt wird, keineswegs sofort in das zweifach-saure Salz übergeht, sondern dafs sich diese Verbindung erst im Laufe der Zeit bildet.

Wenn das Chinin an Salzsäure gebunden wird, so gestalten sich diese Verhältnisse abermals anders. Es gaben nämlich :

- a. $p = 9,979$ krystallisirt und in Alkohol gelöst bei $l = 100$ $\alpha = -13,57^\circ$.
- b. Das krystallisirte Salz wurde in Wasser unter Zusatz von viel Salzsäure gelöst : $p = 4,7043$, $l = 200$ und $\alpha = -19,02$.

Daher beträgt

für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_j = -135,98^\circ$
für Chinin	$\alpha_j = -166,41^\circ$
für das Salz in salzsaurer Lösung	$\alpha_j = -202,15^\circ$
für Chinin in Verbindung mit Salzsäure in salzsaurer Lösung	$\alpha_j = -247,39^\circ$

Wir sehen also, daß es bei der Bestimmung der Ablenkung der Polarisationssebene, wie sie vom Chinin verursacht wird, wesentlich darauf ankommt, wie das Lösungsmittel nach Qualität und Quantität angewandt wird. Ebenso wirkt die Temperatur verändernd auf das Rotationsvermögen der Chininlösung ein. Berücksichtigen wir ferner die Thatsache, daß das Chinin beim Zerreiben sehr stark electrisch wird, so dürfte auch für solches Chinin, so lange es diese Eigenschaft noch besitzt, eine andere Molecularrotation gefunden werden, als für gewöhnliches Chinin. Man wird daher begreifen, daß ich früher *) von der Chininbestimmung mittelst des Polariscopes abgerathen habe. Wenn ich gleichwohl damals den Vorschlag machte, man möchte das Chinintartrat aus dem Gemische der Chinabasen darstellen und dieses auf seine Ablenkung prüfen, so muß ich jetzt, nachdem die vorliegenden Versuche ausgeführt worden sind, mein lebhaftes Bedauern darüber ausdrücken, daß ich jenen Vorschlag gemacht habe.

Von den anderen Chinabasen, welche hier abzuhandeln sind, ist das γ -Chinidin von Kerner **) zu nennen, das nichts anderes als krystallisirtes Chinin gewesen sein muß. Dieses Alkaloid krystallisirt in kleinen verwitternden Nadelchen und sein Sulfat gleicht dem Chininsulfat, welches wie dieses mit Jodkalium ölig und harzig gefällt wird.

Vermischt man die warme alkoholische Chininlösung mit Wasser von 32° C., bis milchige Trübung der Lösung eintritt, so scheiden sich aus der später klar werdenden Lösung über der harzigen Fällung weiße Prismen von Chinin aus, während der Harzkuchen allmählig ebenfalls erstarrt, wie es scheint,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 693.

) Zeitschrift für anal. Chemie **1, 150.

krystallisirt. Diese Krystalle, welche jedoch schwierig und nur bei niederer Temperatur erhalten werden, sind ein Hydrat des Chinins.

Von den lufttrockenen Krystallen gaben :

- I. 0,4640 Grm. unverwitterter Substanz beim Erhitzen auf 120° C.
0,0690 H₂O.
II. 0,374 Grm. von einer andern Bereitung bei 120° C. 0,0578 H₂O.

Berechnet für		Versuch	
$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3 H_2O$		I.	II.
3 H ₂ O	14,28	14,87	14,55

Das auf solche Weise erhaltene Chinin bildet weisse, schwach glänzende, in trockener Luft allmählig matt werdende haardünne Prismen, welche oft von beträchtlicher Länge (bis zu 7 Centimeter) erhalten werden. Diese Chininkrystalle haben jedenfalls keinen Perlmutterglanz, der nur den Krystallen des Cinchonidins zukommt. Ich bin daher der Meinung, daß Duflos*), indem er angiebt, daß er das Chinin aus Alkohol in perlmutterglänzenden Krystallen erhalten habe, seine Versuche mit Cinchonidin-haltigem Chinin ausgeführt habe und deshalb das krystallisirte Chinin von Duflos nur krystallisirtes Cinchonidin gewesen sei.

Endlich muß das Chinin von Reichardt**) und vielen anderen Chemikern, welche sich mit der Analyse der Chinarinden beschäftigt haben, erwähnt werden. Diese Substanz ist nur ein *Extract*, das entweder mit Aether oder mit Chloroform erhalten wurde und nicht weiter auf seine Gemengtheile untersucht worden ist, es daher wohl in einigen Fällen, wie z. B. bei manchen Huanukorinden kein Chinin enthalten haben mag, jedenfalls nicht den Namen Chinin verdient.

*) Handwörterbuch der Chemie, 2. Aufl., 2, 1016.

**) Reichardt, über die chemischen Bestandtheile der Chinarinden. Braunschweig 1855.

II. *Conchinin.*

Die ersten Angaben über das von mir Conchinin genannte Chinaalkaloïd verdanken wir van Hejningen *), welcher bei der Untersuchung eines Chinoïdins diese schön krystallisirende Base auffand. Später beobachtete Pasteur **) dieses Alkaloïd im käuflichen Cinchonidinsulfat, und da bereits Henry und Delondre ***) den Namen Chinidin für eine Substanz gebraucht hatten, die sie später †) als identisch mit ihrem Chinin ansehen mußten, so glaubte Pasteur, jene Chemiker hätten sich bei ihren Versuchen getäuscht und in der That ein mit Chinin Isomeres beobachtet, das dann mit seinem Alkaloïd identisch sein würde, weshalb er für sein Alkaloïd den von jenen Chemikern gewählten Namen beibehielt. Delondre ††) hat hierauf die ihm irrthümlich zugewiesene Entdeckung nicht nur auf das Bereitwilligste angenommen, sondern auch Andere waren bemüht, diesen Irrthum möglichst gut zu conserviren und zu verbreiten, so daß derselbe wohl in jedem chemischen Werke, das über dieses Alkaloïd referirt, Eingang gefunden hat.

van Hejningen ist der Meinung, daß das Betachinin, wie er das Conchinin nennt, Chinoïdin in reinster Form sei, in Folge dessen es auch Strecker †††) für krystallisirtes Chinoïdin hielt; da aber später Hlasiwetz *) dieses Alkaloïd

*) Diese Annalen **72**, 302.

) Compt. rend. **36, 26.

***) Journal de Pharm. **19**, 623.

†) Daselbst **20**, 157.

††) Quinologie par Delondre et Bouchardat 37.

†††) Regnault-Strecker, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. 317, §. 415.

*) Diese Annalen **77**, 49.

auch in käuflichem Cinchonin fand, so schlug letzterer Chemiker mit Recht einen neuen Namen, nämlich „Cinchotin“ dafür vor, da er sich nicht entschliessen konnte, dieses Alkaloid für eine Modification von Chinin oder wohl gar für krystallisirtes Chinoidin zu halten. Diese Namensänderung fand, wie wir wissen, keinen Anklang, aber sie veranlafte doch Delffs *), über den Gegenstand eine Abhandlung zu schreiben. Auch Hirschberg **) sah sich durch Hlasiwetz' Mittheilung veranlaßt, in seinem Cinchonin Cinchotin aufzusuchen und zwar anscheinend mit Erfolg; doch mögen die mattglänzenden Krystalle, welche Hirschberg bemerkte, wohl nichts anderes als Cinchonin gewesen sein.

Endlich beschreibt Kerner ***) dieses Alkaloid unter dem Namen β -Chinidin, und Koch †), der es wieder β -Chinin nennt, liefert erstmals den sichern Nachweis, dafs es in den Rinden von Cinch. pitayensis vorkomme. Obgleich Stenhouse ††) für diese Substanz die von Pasteur gewählte Bezeichnung beibehält und E. Howard sich dieser Nomenclatur in seiner Nueva Quinologia of Pavon anschliesst, so ist doch letzterer Chemiker durch umfangreiche langjährige Beobachtung allmählig zu der Ueberzeugung gelangt, dafs Pasteur's Bezeichnung sehr übel gewählt sei, denn er sagt wörtlich †††): „Alles diefs (die Untersuchung Pasteur's über Chinidin) ist sehr vortrefflich, mit Ausnahme der Terminologie, von der ich nur sagen kann, dafs ich wünsche, es wären die Namen umgekehrt worden.“

*) Chem. Centralblatt 1859, 751.

**) Pharm. Centralblatt 1851, 175.

***) Zeitschrift für anal. Chemie **1**, 151.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1864, 444.

††) Diese Annalen **129**, 15.

†††) Neues Repertorium für Pharmacie **13**, 69 Anmerkung.

Im weiteren Verlauf seiner Mittheilung sagt Howard, daß ein wahrer Zusammenhang zwischen Conchinin und Cinchonin, aber nicht zwischen Chinin und Cinchonin stattfinden müsse, denn die Cinchonin erzeugende *C. micrantha* von Peru bilde in Indien eine hohe Procentzahl von Conchinin.

In Betracht dessen, daß ein solcher Zusammenhang stattfinden möchte, wofür insbesondere die chemischen Eigenschaften beider Basen sprechen, habe ich früher *) schon die fragliche Substanz Conchinin genannt und später **) ausgeführt, in welcher Weise dieses Wort gebildet worden sei. Der Name Conchinin für diese Base ist der Bezeichnung β -Chinin deshalb vorzuziehen, weil dann eine Verwechselung dieses Alkaloïdes mit Chinin im Handel nicht leicht mehr zu befürchten ist, derselbe ferner durch Präcision ausgezeichnet ist und daher nicht die Zweifel über das Wesen der Substanz aufkommen läßt, welche der Name „Chinidin“ unvermeidlich zur Folge hat.

Anfangs der 60er Jahre fand de Vrij bei der Untersuchung javanischer Calisayarinden eine eigenthümliche Base, die sich in Aether und Weingeist sehr leicht löste, aus Aether in blumenkohlartigen Gruppen krystallisirte und linksdrehend war. Da früher diese Chinarinde erhebliche Mengen von Conchinin enthielt, wie aus den Mittheilungen von F. L. Winckler ***) und J. Jobst †) über Javarinden erhellt, de Vrij ††) aber erst 1869 sich von dem Vorkommen dieses Alkaloïdes in den Chinarinden überzeugen konnte, es ihm somit früher nicht möglich war, dieses Alkaloïd von anderen Substanzen, insbesondere vom Chinin, bei seinen Analysen zu trennen, so dürfte wohl jene

*) Diese Annalen **135**, 333.

) Daselbst **146, 357.

***) Neues Repertorium für Pharmacie **15**, 437.

†) Daselbst **19**, 341.

††) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1869, 940.

neue krystallisirbare Chinabase nichts weiter, als ein Gemisch von Chinin und Conchinin gewesen sein. Alle die Untersuchungen, welche ich bis jetzt mit javanischer Calisayarinde ausführte, bestärken mich nur in dieser Ansicht.

Bezüglich des Vorkommens des Conchinins muß ich hervorheben, daß sich dieses Alkaloid in namhafter Menge in den Rinden von *Cinch. pitayensis* vorfindet, wie solche aus Popayan zu uns gelangen. Diese *Cinchonaspecies* ist im Laufe der letzten Jahre auch nach Ostindien verpflanzt worden; da aber dort andere klimatische Verhältnisse von Einfluß auf das Wachsthum der Cinchonen sind, als in dem Urlande, so darf man wohl erwarten, daß die Resultate dieser Acclimatisation auch anders ausfallen werden, als Howard und Andere in Aussicht nehmen.

Von den anderen Cinchonarinden, welche erhebliche Mengen von Conchinin enthalten, mögen die Rinden von *C. amygdali-folia* und *C. ovata* genannt werden, ferner gehören hierher manche sogenannte ostindische Calisayarinden.

In Betreff der Pitayorinden, welche in den Wäldern von Pitayo in der Provinz Popayan von *C. pitayensis*, nach Karsten auch von der *C. lancifolia* gesammelt werden, zeigte O. Henry 1830, daß sie sehr viel Chinin und namentlich Cinchonin enthalten. Da aber 1837 Peretti, damals in Mailand, in der Pitayorinde eine angeblich neue Base auffand, welche derselbe Pitoyin nannte, so wiederholte Guibourt 1839 die Untersuchung dieser Rinde, konnte aber darin nichts weiter als Cinchonin und Chinin auffinden. Henry sowohl, wie Guibourt haben das Conchinin übersehen und wohl für Chinin gehalten. Anfänglich war ich der Meinung, daß Peretti das Conchinin, wenn auch nicht ganz im reinen Zustande, zuerst dargestellt hätte, aber die weiteren Nachforschungen über diesen Gegenstand haben mich belehrt, daß ich mich darin getäuscht habe, indem nämlich Peretti gar nicht die ächte Pitayorinde unter

den Händen gehabt hat, sondern die *China bicolorata*, welche nach Karsten *) bei Atacamez, westlich von Ibarra am Westabhange des Cotocacha wahrscheinlich von einer *Pinkneya* gesammelt wird. 1835 beschenkte die Republik Columbia den Papst Gregor XVI. mit dieser Rinde, welche in Folge dessen in Italien einen grossen Ruf und Werth erhielt, und was die Hauptsache gewesen zu sein scheint, dafs sie dann um hohen Preis verkauft werden konnte.

Diese Rinde enthält indess nach meinen Untersuchungen, die ich wiederholt ausführte, kein Alkaloid und somit erledigt sich der Name Pitoyin, welchen Wiggers **) bereits in Bicolorin oder Tecamin abgeändert wissen wollte.

Das Conchinin stelle ich jetzt noch nach dem früher von mir angegebenen Verfahren dar. Wird das Alkaloid aus einer Lösung mittelst KJ gefällt, welche gleichzeitig ziemliche Mengen Cinchonin enthält, so wird der Niederschlag, wie de Vrij auch bemerkt hat, etwas Cinchoninjodhydrat enthalten, das man aber leicht mittelst Alkohol oder auch mit heifsem Wasser, worin sich das Conchininjodhydrat schwer, das andere Salz leicht löst, beseitigen kann.

Ein sehr einfaches Verfahren zur Darstellung von Conchinin giebt de Vrij ***) an. Dieser Chemiker geht von der Ansicht aus, dafs das Aequivalent des Chinoidins etwa doppelt so gross sei, als das der Weinsäure, und läfst dem entsprechend 2 Theile Chinoidin mit 1 Theil Weinsäure verlösen. Er erhält dann im wesentlichen Chinoidintartrat, und glaubt dann, dafs sich aus der Lösung das schwerlösliche einfach-weinsaure Conchinin ausscheide.

*) Die medic. Chinarinden Neu-Granadas 28.

**) Wiggers Pharmakognosie, 5. Aufl., 429.

***) Chem. Centralblatt 1872, 152.

Nach dieser Methode wird aber meist ein Gemisch von Chinaalkaloiden erhalten, aus welchem jedoch leicht das Conchinin abgeschieden werden kann. Zu diesem Zweck wird das einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirte Rohproduct in heißem Wasser gelöst und diese Lösung mit Ammoniak neutralisirt, worauf sich beim Erkalten der Lösung neutrales Cinchonidintartrat abscheidet, dem bisweilen etwas neutrales Chinintartrat beigemischt ist, während das Conchinin in der Mutterlauge bleibt und daraus nach dem Erwärmen derselben mit Jodkalium gefällt werden kann.

Das Conchinin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes, wie wir von Pasteur wissen, nach rechts, und zwar beträgt $\alpha_r = +250,75^\circ$ bei 13° oder auf den gelben Lichtstrahl bezogen $\alpha_j = +327^\circ$. Meine Versuche, welche ich mit diesem Alkaloid ausführte, gaben ein wesentlich anderes Resultat. Das Alkaloid wurde zu diesem Zweck in Alkohol gelöst, nachdem zuvor der Krystallwassergehalt desselben in einem besonderen Versuche bestimmt worden war.

Es gaben

- I. $p = 3,7787$ (wasserfrei) bei $l = 220$ eine Ablenkung $\alpha = +21,71^\circ$.
- II. $p = 3,640$ (wasserfrei) bei $l = 200$, eine Ablenkung $\alpha = +18,94^\circ$.

Es ergibt sich somit die Rotationskraft des Conchinins in alkoholischer Lösung zu

Versuch		
I.	II.	Mittel
$\alpha_j = +260,16$	$+261,14$	$+260,65$.

Für neutrales schwefelsaures Conchinin wurde Folgendes beobachtet :

Es betrug $p = 2,1400$ (wasserfrei) in alkoholischer Lösung, ferner $l = 200$ und wurde gefunden $\alpha = +9,71$ oder

für $2C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 2H_2O$ $\alpha_j = +216,70^\circ$

für wasserfreies Salz $\alpha_j = +226,87^\circ$

für Conchinin $\alpha_j = +261,16^\circ$

Es wurde nun dieses Salz mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure zusammen in Wasser gelöst und zwar betrug in Versuch

I. $p = 2,4332$ (wasserfrei) $\text{SO}_3 = 1$ Mol., $l = 200$, $\alpha = + 13,65^\circ$.

II. $p = 2,4014$ (wasserfrei) $\text{SO}_3 = 6$ Mol., $l = 200$, $\alpha = + 13,54^\circ$.

Es ergibt sich also für das wasserfreie Salz :

Versuch	
I.	II.
$\alpha_j = + 280,49^\circ$	$+ 281,91^\circ$
für Conchinin	$\alpha_j = + 323,06^\circ$
	$+ 324,54^\circ$

Endlich wurden bei der Prüfung des Conchininchlorhydrats auf sein Rotationsvermögen folgende Resultate erhalten :

I. $p = 2,5362$ (wasserfrei) und in Alkohol gelöst, $l = 200$, $\alpha = + 12,31^\circ$.

II. $p = 1,6910$ (wasserfrei) in Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst, $l = 220$, $\alpha = + 10,41$.

III. $p = 1,6030$ (wasserfrei) in concentrirter rauchender Salzsäure gelöst, $l = 200$, $\alpha = + 7,42$.

Somit ergibt sich die specifische Drehkraft des Conchins unter den letzten Verhältnissen wie folgt :

Versuch			
	I.	II.	III.
für wasserfreies Conchininchlorhydrat	$\alpha_j = + 242,68^\circ$	$+ 279,82^\circ$	$+ 231,44^\circ$
für Conchinin	$\alpha_j = + 270,03^\circ$	$+ 312,47^\circ$	$+ 257,52^\circ$

Ueberblicken wir diese Resultate, so können wir daraus folgende Schlüsse ziehen.

Wenn Conchinin mit Schwefelsäure zu einem neutralen Salze verbunden ist, so ändert sich die Rotationskraft kaum merklich, sie nimmt aber sofort bedeutend zu, wenn das Sulfat in das einfach-schwefelsaure Salz übergeführt wird und bleibt dann nahezu constant, selbst wenn gröfsere Mengen Schwefelsäure zugebracht werden. In seiner Verbindung mit Salzsäure dagegen besitzt das Conchinin ein wesentlich verändertes Rotationsvermögen, das z. B. gesteigert wird, wenn es sich mit dieser Säure zu einem Neutralsalz vereinigt. Durch weiteren

Zusatz von Säure wird aber diese Kraft noch weiter gesteigert, bis sie concentrirte Säure so weit herabdrückt, daß sie die Gröfse der Kraft nicht mehr erreicht, welche das Conchinin im freien Zustand besitzt. Diese Versuche machen es ferner sehr wahrscheinlich, daß Pasteur bei seiner Bestimmung von $[\alpha]$ nicht reinen Alkohol zur Lösung des Alkaloids angewandt haben mag, sondern eine mäßig verdünnte Säure.

III. *Chinidin*.

Mit Chinidin wollen wir vorläufig mit Kerner *) ein Alkaloid bezeichnen, das sich nach dem genannten Chemiker früher (vor 1862) sehr häufig in dem Chinidinsulfat des Handels vorfand. Das Alkaloid bildet nach Kerner große kurze, nur langsam verwitternde, gewöhnlich grad abgestumpfte Prismen. Seine Salze zeigen den correspondirenden Chininsalzen gegenüber auffallende Verschiedenheit sowohl in Form als in Löslichkeit. Das Sulfat löst sich im 180 bis 300 fachen kaltem Wasser. Diese Löslichkeitsdifferenz scheint anzudeuten, daß dieses Alkaloid, welches Kerner Anfangs α -Chinidin, später Chinidin nannte, ein Gemenge ist.

Sollte wider Erwarten diese Vermuthung ihre Bestätigung nicht finden und sich wirklich diese Substanz als ein chemisches Individuum herausstellen, so würde ich vorschlagen, daß man dann für dieses Alkaloid einen anderen Namen wählen möchte, damit die Collisionen vermieden werden, welche die Bezeichnung „Chinidin“ zur Folge hat.

Meine Versuche, dieses Alkaloid aus den im Laufe der letzten Jahre im Handel befindlichen Chinarinden darzustellen, sind erfolglos geblieben, doch gedenke ich weitere Versuche in dieser Richtung vorzunehmen, wenn nicht Kerner es

*) Zeitschr. f. anal. Chem. **1**, 150; Archiv f. Physiologie **2**, 200.

vorziehen sollte, seine betreffende Untersuchung über diesen Gegenstand uns mitzutheilen.

IV. *Cinchonidin*.

Nachdem ich mich davon überzeugt habe, daß Alkaloide, welche die Bezeichnung Cinchonidin erhalten haben, aber verschieden von Pasteur's Cinchonidin sein sollen, nicht existiren, habe ich im Interesse der Einheit der chemischen Terminologie kein Bedenken mehr getragen, für dieses früher von mir Chinidin genannte Alkaloid Pasteur's Bezeichnung anzunehmen, obwohl die meisten Eigenschaften dieses Alkaloides mehr zu denen des Chinins incliniren, als zu den Eigenschaften des Cinchonins. Ich habe aber auch geglaubt, diese Bezeichnung Chinidin noch aus einem anderen Grunde aufgeben zu sollen, nämlich aus dem, weil man unter Chinidin mehrere Alkaloide verstand und dadurch grofse Verwirrung hervorrief.

Von den Salzen des Cinchonidins ist namentlich das neutrale Chlorhydrat dadurch bemerkenswerth, daß es in monoklinen Doppelpyramiden krystallisirt, während kein anderes Chinaalkaloid in seiner Verbindung mit Salzsäure eine ähnliche Form annimmt. Erfolgt die Concentration der wässrigen Lösung dieses Salzes bei gelinder Temperatur, so werden, wie ich früher schon angab, strahlige Krystalle erhalten, welche ich damals für das wasserfreie Salz hielt.

In der letzteren Form wird das Chlorhydrat sehr leicht erhalten, wenn es aus einer concentrirten ziemlich übersättigten Lösung anschiefst. Läßt man diese langen asbestartigen seidenglänzenden Prismen längere Zeit in der Mutterlauge liegen, so bemerkt man nicht selten, daß sie allmählig verschwinden und anstatt deren die compacte Form sich bildet, in welcher das Chlorhydrat nur 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Von den asbestartigen Prismen gaben :

1,7265 Grm. lufttrockener Substanz bei 100° C. 0,1585 H₂O.

0,8875 Grm. lufttrockener Substanz bei 100° C. 0,0825 H₂O, sowie
0,3415 AgCl.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{20}H_{24}N_2O, ClH + 2H_2O$, welche

	verlangt	gefunden	
2 H ₂ O	9,46	9,18	9,29
Cl	9,82	9,51	

Wird ferner Cinchonidinsulfat in kochendem Alkohol gelöst, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung ein Salz mit 2H₂O in zarten weissen Prismen. Von diesen gaben:

I. 0,605 Grm. lufttrockener Substanz bei 110° C. 0,030 H₂O.

II. 0,824 Grm. lufttrockener Substanz bei 110° C. 0,039 H₂O;



	verlangt	Versuch	
		I.	II.
2 H ₂ O	4,80	4,95	4,74.

Dieses Salz correspondirt also mit dem aus Alkohol krystallisirten Chininsulfat.

Das Cinchonidin lenkt, wie das Chinin, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Nach Pasteur beträgt hierfür $\alpha_j = -141,61^\circ$, nach Scheibler *) $= -113^\circ$ (Mittel von acht Beobachtungen). Nachdem mir ein vorzügliches Polariscop zur Disposition stand, habe ich diese Bestimmung von $[\alpha]$ ebenfalls ausgeführt und dabei für die in absolutem Alkohol gelöste Substanz folgende Resultate erhalten:

Es gaben

I. $p = 3,1538$ bei $l = 220$ $\alpha = -7,81^\circ$.

II. $p = 5,255$ bei $l = 200$, $\alpha = -11,83^\circ$.

III. $p = 5,840$ und $l = 200$, $\alpha = -18,12^\circ$.

Daraus berechnet sich:

I.	II.	III.	Mittel
$\alpha_j = -112,58^\circ$	$-112,56^\circ$	$-112,33^\circ$	$-112,49^\circ$

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 692.

Für das neutrale schwefelsaure Cinchonidin (auf wasserfreies berechnet) ergibt sich in alkoholischer Lösung :

I. $p = 2,156$ und $l = 220$ $\alpha = - 7,295^\circ$.

II. $p = 2,1175$ und $l = 220$ $\alpha = - 7,18^\circ$.

somit in

	Versuch		
	I.	II.	Mittel
für $2C_{20}H_{24}N_2O,8H_2O_4$	$\alpha_j = - 153,79^\circ$	$- 154,12^\circ$	$- 153,95^\circ$
für Cinchonidin	$\alpha_j =$		$- 178,47^\circ$
Cinchonidinsulfat in wässriger Lösung gab auf Zusatz von 1 Mol. SO_2 bei $p = 2,388$ (wasserfrei) und $l = 200$ $\alpha = - 7,35^\circ$ und auf Zusatz von 6 Mol. SO_2 bei $p = 2,3575$ (wasserfrei) und $l = 200$ $\alpha = 7,08^\circ$.			

In dem ersteren Fall ergibt sich $\alpha_j = - 153,8$, somit keine namhafte Differenz in der Ablenkung, während im andern Fall $\alpha_j = - 150,15^\circ$ beträgt, also eine geringe Abnahme in der Rotationskraft des Alkaloids statthat.

Für salzsaures Cinchonidin ergab sich dagegen in alkoholischer Lösung folgendes :

$p = 5,328$ (mit H_2O als Krystallwasser), $l = 200$ und dann $\alpha = - 14,67^\circ$ oder für das Salz $\alpha_j = - 137,66^\circ$
für das Alkaloid in seiner
neutralen Verbindung mit Salzsäure $\alpha_j = - 162^\circ$.

Dieses Salz wurde hierauf anstatt in Alkohol in wässriger verdünnter Salzsäure gelöst und nun bei $p = 5,328$ (ebenfalls incl. 1 Mol. H_2O) und $l = 200$ $\alpha = - 15,10^\circ$ beobachtet oder $\alpha_j = - 141,7^\circ$.

In einem zweiten Versuche wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, die mit etwa dem gleichen Volumen Wasser vermischt war, wobei sich ergab für $p = 4,2376$ und $l = 200$ die Ablenkung $\alpha = - 12,19^\circ$, somit $\alpha_j = - 143,83^\circ$ oder für Cinchonidin $\alpha_j = - 169,29^\circ$.

Also auch hier ist fast für jedes Verhältniß der angewandten Säure und des Alkaloids der Werth $[\alpha]$ ein anderer, aber ganz bestimmt, wenn die Substanz unverbunden oder in

Form eines Salzes angewandt wird und als Lösungsmittel Alkohol oder Wasser dient.

– Ich habe geglaubt, diese Untersuchung über das Cinchonidin erst anführen zu sollen, ehe ich mich mit dem Geschichtlichen dieser Substanz befasse.

Das Cinchonidin wurde 1847 von F. L. Winckler *) in der China maracaibo, der Rinde von *C. Tucujensis* (Karsten), sowie in einer der Huamalies ähnlichen Chinarinde aufgefunden und Chinidin genannt, später von Leers **) aus der Bogota- oder Caquetarinde, der Rinde von *C. lancifolia* var. vera, welche in Neu-Granada auch Tunita heisst, abgeschieden. Diese letztere Rinde führt gegenwärtig den Handelsnamen Carthagena und weist noch jetzt einen wechselnden Gehalt von diesem Alkaloid auf. Klimatische Verhältnisse, vielleicht noch andere Ursachen, scheinen auf die Structur dieser Rinde von grossem Einflusse und die Veranlassung zu sein, dass sie dann kurzfaserig und ziemlich reichhaltig an Cinchonidin wird. Auf diesen letzteren Fall bezieht sich offenbar Koch's ***) Angabe, dass er einmal eine Carthagenarinde mit einem Gehalt von 1 pC, Cinchonidin beobachtete. Der Unterschied aber, den Koch zwischen diesem Cinchonidin und seinem Chinidin zu constatiren sucht, welches letzteres in der eigentlichen Carthagena enthalten sei, scheint mir lediglich darauf zu beruhen, dass das Chinidin noch nicht genügend gereinigt, d. h. dessen Gehalt an Chinin nicht beseitigt worden ist. Ein besonderes Alkaloid enthalten diese Rinden nicht.

Obwohl nun Winckler dieses Alkaloid erstmals 1847 genauer beschrieb, so beobachteten doch schon im Jahre 1833

*) Repert. f. Pharm. 55, 392; 56, 384.

**) Diese Annalen 55, 147.

***) Jahresbericht f. Chemie 1864, 444.

Henry und Delondre dasselbe und nannten es Chinidin, wenngleich dieses Chinidin noch erhebliche Mengen Chinin enthält. Endlich (1834) erklärte Henry, daß sein in Gemeinschaft mit Delondre untersuchtes Chinidin vollkommen mit Chinin übereinstimme und nur dem Umstande die Krystallisationsfähigkeit zu verdanken habe, daß es reiner sei als das Chinin, das Beide dargestellt hatten. Eine Analyse ferner, welche Pelouze von diesem Chinidin ausführte, bestärkte Henry noch in seiner Ansicht.

Welche Chinarinde dieses Alkaloid liefern sollte, führen Henry und Delondre nicht an. Nachdem aber Pasteur — allerdings in seltenen Fällen — im Chinidinsulfat des Handels ein mit dem Chinin isomeres Alkaloid entdeckte und ohne erst zu prüfen es für identisch mit dem von Henry und Delondre beschriebenen Chinidin erklärte, nahm Delondre Besitz von der ihm zugedachten Ehre und bezeichnete auch die Rinde genauer, welche dieses Chinidin enthalte *). Diese Rinde wird noch 1864 von Planchon als die Quinquina a Quinidine bezeichnet, welche, wie mir scheint, in Verbindung mit anderen ähnlichen Rinden in Frankreich zur Darstellung von Quinidine Verwendung fand.

Inzwischen bekam Wittstein**) eine Chinarinde zur Untersuchung, welche derselbe Anfangs *China pseudoregia* nannte, später aber nach dem Vorgange von Wiggers *China rubra granatensis*. Wiggers verglich diese Rinde mit den Originalrinden, welche Delondre und Bouchardat zu den Abbildungen in ihrem Werke über Chinarinden benützt hatten und fand sie identisch mit jener Rinde, in welcher Henry und Delondre ihr Chinidin fanden.

*) Quinologie par Delondre et Bouchardat, 37.

**) Vierteljahrsschr. f. Pharm. 5, 511.

Dagegen ergab die chemische Untersuchung, welche Wittstein ausführte, insofern ein abweichendes Resultat, als das Alkaloid keine grüne Färbung mit Chlor und folgendem Zusatz von Ammoniak gab und auch in der Zusammensetzung mit keinem andern Chinaalkaloide übereinstimmte. Doch war Wittstein der Ansicht, daß sein Alkaloid, das bekanntlich den Namen Cinchonidin erhielt, mit Pasteur's Cinchonidin übereinstimmen möchte und die Natur des Chinidins von Henry und Delondre noch aufgeklärt werden müsse.

Mittlerweile untersuchte de Vrij ein von Wittstein dargestelltes Cinchonidin und fand es, ganz abgesehen von einem geringen Gehalt von Schwefelsäure, als vorzugsweise bestehend aus Cinchonin und Pasteur's Cinchonidin. Später jedoch unterwarf Crawford *) dieses Alkaloid weiteren Studien und zeigte namentlich, daß sich das Chlorhydrat und -sulfat desselben sehr leicht in Aether lösen. Demnach mußte Wittstein's Cinchonidin verschieden sein von Leers' Chinidin resp. von Pasteur's Cinchonidin; denn von diesem Alkaloid habe ich nachgewiesen, daß sowohl das neutrale Sulfat desselben, als auch dessen Chlorhydrat sich als fast ganz unlöslich in Aether erweisen.

Inzwischen (1862) beschrieb Kerner **) noch zwei weitere Cinchonidine (α - und β -Cinchonidin). Von diesen bildet das α -Cinchonidin mit Salzsäure ein constant in Rhomboïdaloctaedern krystallisirendes Salz. Sättigt man Cinchonidin mit Schwefelsäure und verhältnißmäßig wenig Wasser, so gesteht die Auflösung nach dem Erkalten und einigem Stehen gewöhnlich käsig gallertartig. Es lenkt die Polarisations-

*) Vierteljahresschr. f. Pharm. 7, 535.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 151.

Bei meiner Untersuchung dieser Rinde nach der von mir als sicher bekannten eigenen Methode wurden erhalten :

- I. Chinarinde von Wittstein : angewandt 17,1 Grm., erhalten : 0,049 Grm. amorphe Basen, welche sich mit Chlor und folgendem Zusatz von Ammoniak nicht grün färbten und wahrscheinlich Cinchonicin waren, ferner 0,084 Grm. Cinchonin und 0,292 Grm. neutrales Tartrat bei 100° getrocknet mit 0,232 Alkaloid.
- II. Chinarinde von Ammon und Geith, nicht ganz so dick wie vorige. Angewandt : 20 Grm. Erhalten : 0,051 amorphe Basen, wohl Cinchonicin, 0,438 gewässertes Tartrat und 0,112 Cinchonin.

Es ergibt sich also der procentische Gehalt dieser Proben an Alkaloid wie folgt :

	Versuch	
	I.	II.
Cinchonin	0,49	0,56
Cinchonidin	1,35	1,72
amorphe Basen (Cinchonicin)	0,25	0,25
	2,09	2,53.

Dafs beide Analysen nicht ganz mit einander übereinstimmen, liegt in der Natur der Sache, doch ergibt sich, dafs diese Rinde eine bedeutende Menge von Cinchonin enthält, welche Wittstein mit in sein Cinchonidin wandern liefs. Das aus dem Tartrat erhaltene Alkaloid erwies sich als vollkommen identisch mit dem aus Wittstein's Präparat in nachstehender Weise erhaltene Alkaloid.

Dieses Präparat wurde nämlich in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die schwach erwärmte Lösung mit Ammoniak neutralisirt und dann mit weinsaurem Kalinatron vermischt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge entstand, während in der Mutterlauge nur Cinchonin nachzuweisen war. Der gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde mit Ammoniak zersetzt und das Alkaloid wiederholt aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es

wurde so in glänzenden Blättchen und Nadeln erhalten, welche kein Krystallwasser enthielten, nach links drehen und bei 202° C. (beob., 207° corr.) schmolzen.

Behufs der Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet und dann gaben :

I. 0,245 Grm. 0,173 H_2O . Die C-bestimmung ging verloren, weil das Kautschucrohr zwischen Kaliapparat und Kalirohr während des Versuchs undicht geworden war.

II. 0,1446 Grm. gaben 0,412 CO_2 und 0,105 H_2O .

	Berechnet nach $C_{20}H_{24}N_2O$	Wittstein's Formel verlangt}	Es fanden	
			Wittstein	Hesse
C	77,92	77,14	77,36 77,27	— 77,69
H	7,79	7,14	7,18 7,29	7,84 8,06

Von den Salzen dieses Cinchonidins wurde das neutrale Chlorhydrat darzustellen versucht, welches nach Crawford nicht darstellbar sei. Zu diesem Zwecke wurde die Base in alkoholischer Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt und diese Lösung vorsichtig abgedampft, worauf sich bald das Salz in weissen Nadeln ausschied, die sich aber im Laufe einiger Tage in octaëdrische Krystalle umsetzten. Das so erhaltene Chlorhydrat löste sich nur spurenweise in Aether.

Das salzsaure Platinsalz, in bekannter Weise erhalten, entsprach vollkommen dem gewöhnlichen salzsauren Cinchonidin-Platinchlorid. Von dem bei 120° getrockneten Salze gaben :

I. 0,3487 Grm. 0,0960 Pt.

II. 0,2976 Grm. 0,0826 Pt.

Berechnet nach		Versuch	
$C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl + PtCl_4$	$C_{18}H_{20}N_2O, 2HCl + PtCl_4$	I.	II.
Pt 27,40	28,49	27,50	27,75

Das neutrale weinsaure Salz, durch Wechselersetzung von salzsaurem Salz mit weinsaurem Kalinatron erhalten, zeigte die Eigenschaften und den Krystallwassergehalt des gewöhnlichen Cinchonidinsalzes. Es gaben :

0,559 Grm. bei 120° C. 0,025 H₂O = 4,47 pC. (berechnet: 4,48 pC.)

Das neutrale schwefelsaure Salz glich ebenfalls dem gewöhnlichen Cinchonidinsulfat und enthielt wie dieses aus Wasser umkrystallisirt und noch unverwittert 6 Mol. H₂O. Crawford bezeichnet dieses Salz als leicht löslich in Aether, aber meine Versuche haben ergeben, daß es keine anderen Löslichkeitsverhältnisse aufweist, wie das gewöhnliche Cinchonidinsulfat.

Endlich wurde noch das essigsaure Salz mit dem essigsauren Cinchonidin verglichen und auch hier keine Verschiedenheit der beiden Salze bemerkt.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, daß Wittstein's Cinchonidin ein Gemisch ist von Cinchonin und Pasteur's Cinchonidin. Das Verhältniß von Cinchonin zu Cinchonidin möchte etwa wie 1 : 2 sein, während es in der Rinde nahezu = 1 : 3 ist.

Zunächst müssen wir fragen, wie es sich mit dem Paltochin verhalte, das nach Howard in Wittstein's Chinarrinde, sowie in der Rinde von *C. peruviana* enthalten sein und sich auch während der Fabrikation aus dem Cinchonidin bilden soll. Es war denkbar, daß zwischen Cinchonidin und Cinchonin nach Art der Traubensäure eine Verbindung bestehe, die unter geeigneten Verhältnissen zerlegt werde, in andern aber ihre Eigenthümlichkeit geltend mache.

Um darüber Gewissheit zu erlangen wurden Anfangs gleiche Mengen, später dem obigen Verhältniß entsprechende Quantitäten von beiden Alkaloiden, Cinchonin und Cinchonidin, mit Glycerin übergossen und dann einer Temperatur von 170° ausgesetzt. Allmähig lösten sich die Alkaloide in dem Glycerin, im übrigen konnte nichts Auffälliges bemerkt werden. Nach Verlauf von einer Stunde wurde das Erhitzen eingestellt und die erkaltete Masse mit Aether extrahirt, welcher bei seinem Verdunsten Krystalle hinterließ, von denen die For-

men des Cinchonidins deutlich von den Formen des Cinchonins unterschieden werden konnten, somit keine Verbindung entstanden war. In gleicher Weise konnte keine Verbindung erkannt werden, als gleiche Mengen von beiden Alkaloiden zusammen in siedendem Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure neutralisirt wurden. Doch konnte im letzteren Falle bemerkt werden, daß sich das Cinchonidinsulfat in der Cinchoninsulfat enthaltenden Lösung weit leichter löst, als für sich in reinem Wasser. Wird aber diese Lösung concentrirt, so scheidet sich keineswegs ein Doppelsalz aus, sondern jedes der beiden Sulfate krystallisirt bei geeigneter Concentration in der ihm eigenen Form. Ueberall dort also, wo sich Cinchoninsulfat und Cinchonidinsulfat zusammen in Lösung befinden, wird daher aus dem Cinchonidin das vermeintliche Alkaloid Paltochin d. h. ein Gemenge von Cinchonidin und Cinchonin entstehen.

Als ein solches Alkaloid resp. Gemenge ist nach meinen Versuchen auch das von Gruner in der China flava dura oder China de Carthagena dura aufgefundene Carthagin anzusprechen. Das zu diesen Versuchen verwendete authentische Material verdanke ich ebenfalls Prof. Wiggers.

Auch das Pseudochinin von Mengadurque scheint ein solches Paltochin gewesen zu sein.

Es fragt sich nun noch, wie die obigen Resultate, welche mit Wittstein's Chinarinde erzielt wurden, mit denen in Verbindung zu bringen sind, welche Henry und Delondre bei der Untersuchung ihres Chinidins erhielten.

Delondre und Bouchardat beschrieben die fragliche Chinarinde unter dem Namen Quinquina rouge de Mutis und geben an, daß sie aus derselben 1,2 bis 1,4 pC. Chininsulfat und 0,6 bis 0,7 pC. Cinchoninsulfat erhalten hätten. Dieses Resultat stimmt dann befriedigend mit meinem überein, wenn wir anstatt „Chininsulfat“ Cinchonidinsulfat setzen. Da jenen Chemikern Winkler's Entdeckung des Cinchonidins nicht

bekannt war, so führen sie ganz consequent bei allen den Rinden, welche Cinchonidin enthalten, anstatt dessen „Chinin“ auf. Für die rothe Chinarinde geben sie ausdrücklich an, dafs es die Rinde sei, in welcher Henry und Delondre so glücklich waren, das Chinidin zu finden. Sie denken sich aber unter diesem Chinidin das Chinidin von Pasteur d. h. Conchinin, von welchem diese Rinde zufälligerweise keine Spur enthält.

Dafs aber jene Chemiker nicht Conchinin, sondern nur ein chininhaltiges Cinchonidin unter den Händen gehabt haben, geht noch aus folgenden Angaben hervor.

Mit Essigsäure bildet nämlich das Chinidin jener Chemiker ein gut krystallisirendes Salz. Diese Eigenschaft kommt dem Chinin sowohl, wie dem Cinchonidin zu, nicht aber dem Conchinin *), dessen Acetat amorph ist und als syrupartige Masse beim Verdunsten seiner Lösung zurückbleibt.

Ferner giebt das Chinidin jener Chemiker mit Salzsäure ein Salz, das bald in Krystallen, denen der rohen Borsäure ähnlich, bald in Nadeln anschiefst. Diese Eigenschaften erinnern an die des salzsauren Cinchonidins.

Eben so liefert die Sulfatlösung mit Jodkalium einen halbkrySTALLINISCHEN Niederschlag, welcher nach dem Auflösen in heifsem Wasser beim Abdampfen der Lösung weifse Prismen eines Jodhydrats abschied, die offenbar nur aus Cinchonidinjodhydrat bestanden, denn Conchininjodhydrat können dieselben nicht gewesen sein, weil die Löslichkeitsdifferenz desselben in heifsem und kaltem Wasser nur unbedeutend ist.

Aus Alkohol erhielten sie Krystalle mit 5,8 pC. Krystallwasser. Conchinin krystallisirt aus Alkohol immer mit $2\frac{1}{2}$ H₂O,

*) Das Conchininacetat von van Hejningen lieferte nach längerer Zeit Krystalle, welche dem beigemengten Cinchonidinsalz angehörten.

verliert bald $\frac{1}{2}$ H_2O an trockener Luft, indem die durchsichtigen glasglänzenden Krystalle zugleich milchweifs, opak werden. Dann enthalten sie aber immer noch 10 pC. = $2 \text{H}_2\text{O}$, welche sie bis 120°C . erhitzt abgeben, ohne im Geringsten dabei zusammenzubacken. Henry und Delondre's Chinidin backte aber beim Erhitzen zusammen; es verhielt sich gerade so wie ein aus Alkohol krystallisirtes Gemenge von 1 Theil Chinin und 2 Theilen Cinchonidin, wenn man dasselbe schnell erhitzt.

Endlich mufs noch angeführt werden, dafs nach Bouchardat und Boudet *) das Chinidin von Henry und Delondre linksdrehend ist, während das Conchinin, wie wir gesehen haben, die Ebene des polarisirten Lichtes bedeutend nach Rechts ablenkt.

Wir haben also in dem Chinidin von Henry und Delondre im Wesentlichen dasjenige Alkaloid vor uns, über welches Winckler erstmals genügend Aufschlufs gab und sich so seine Entdeckung zu sichern wufste. Wenn diesem Alkaloid nun nach Rechtsbrauch die Bezeichnung Chinidin gelassen werden sollte, so mufs ich doch heute leider davon abrathen, weil der Name Chinidin bald für diefs, bald für jenes Alkaloid gebraucht wurde und noch gebraucht wird.

V. Cinchonin.

Das Cinchonin wurde von Dr. Duncan in Edinburgh zuerst beobachtet, später (1811) von dem portugiesischen Arzte Gomez näher untersucht und als der wirksame Bestandtheil der Chinarinde erklärt, bis Houtton-Labillardiere die Wahrnehmung machte, dafs das nach Gomez Verfahren dargestellte Cinchonin alkalische Eigenschaften besitze und diese Beobachtung den mit der Untersuchung der

*) Neues Jahrb. Pharm. 23, 288.

Chinarinden beschäftigen Pelletier und Caventou mittheilte, welche diese Substanz im Jahre 1820 als ein wahres Pflanzenalkali charakterisirten.

Die Schwerlöslichkeit dieses Alkaloides in Alkohol gestattete schon frühzeitig seine Reindarstellung; da es jedoch zu den schwer verbrennlichen Substanzen gehört, so wurden auf Grund mangelhafter analytischer Resultate mehrere Formeln dafür aufgestellt, so von Pelletier und Dumas $C_{39}H_{39}N_4O_3$, von Laurent $C_{19}H_{11}N_2O$, bis Regnault die von Liebig ermittelte Formel, dieselbe jedoch verdoppelt, als die richtige erkannte.

Obgleich, wie erwähnt, das Verhalten des Cinchonins zu Alkohol leicht die Reingewinnung dieser Base gestattete, so wurden doch die Salze und die übrigen Eigenschaften derselben zu wenig studirt und so die Möglichkeit gegeben, daß das Cinchonin aus Huanokorinden *) unter dem Namen Huanokin und das aus Chinoïdin unter dem Namen Betacinchonin **) nochmals als neuentdeckt in die chemische Literatur eingeführt werden konnte.

Auch das krystallisirbare Cinchonicin von Howard ***) zählt hierher, dessen Sulfat anscheinend durch einen kleinen Ueberschuß von Schwefelsäure am Krystallisiren verhindert wurde.

Nachdem ich mich zum öfteren davon überzeugen konnte, daß es nur ein Cinchonin gebe, nämlich das von Pelletier und Caventou entdeckte, war es neuerdings nöthig, meine bezüglichen Versuche zu wiederholen, indem E. Willm und E. Caventou †) behaupteten, daß alles Cinchonin von ge-

*) Diese Annalen **100**, 341.

) Archiv für Pharmacie **103, 273.

***) Neues Repertorium für Pharmacie **16**, 426.

†) Diese Annalen, Suppl. **3**, 247.

ringen Mengen eines zweiten, ihm sehr ähnlichen Alkaloids, dem Hydrocinchonin, begleitet sei, das sich nicht anders vom Cinchonin trennen lasse, als in der Weise, daß man das Cinchonin mittelst übermangansauren Kali's zerstören müsse, um das andere Alkaloid für sich zu erhalten.

Um diese Sache beurtheilen zu können, habe ich mir Hydrocinchonin nach dem Verfahren von Willm und Caven-
tou dargestellt und Folgendes darüber ermittelt.

Das Hydrocinchonin krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen, welche sich in etwa denselben Mengen Alkohol lösen wie das Cinchonin. Von Aether bedarf es bei 20° C. 534 Theile zur Lösung, von Wasser von 16° C. 1360 Theile. In kochendem Wasser löst es sich erheblich auf; die Lösung scheidet beim Erkalten den größten Theil des Gelösten in kleinen Prismen ab. Die alkoholische Lösung reagirt basisch und kann durch Säuren gut neutralisirt werden. Man erhält dann Neutralsalze, welche hübsch krystallisiren. Von diesen krystallisirt das Chlorhydrat in farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Kochsalzlösung lösen.

Das Jodhydrat krystallisirt ebenfalls in weissen Prismen, die sich schwer in Jodkaliumlösung, ziemlich leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol lösen. Das neutrale Sulfat gleicht dem gewöhnlichen Cinchoninsulfat sowohl in Form als in Löslichkeit, eben so das neutrale und einfach-saure Tartrat dem correspondirenden Cinchoninsalze. Wird das Tartrat in seiner wässerigen Lösung mit Natriumbicarbonat im Ueberschuß versetzt, so scheidet sich allmählig das Alkaloid in krystallinischen Warzen in dem Maße ab, als Kohlensäure entweicht. Weinsäure verhindert daher nicht die Fällung des Hydrocinchonins. Wird seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam eine Entfärbung der letztern.

Mit Hülfe der letzteren Reaction war es denn auch nicht schwer, die fragliche Substanz aus dem Cinchonin darzustellen, welches aus den Rinden von *Cinchona succirubra*, *C. Pitayensis*, *C. Calisaya*, *C. ovata* und *C. lancifolia* var. *discolor* erhalten worden war. Eben so gaben grofse, gut ausgebildete, anscheinend homogene Krystalle von schwefelsaurem Cinchonin sowohl, wie kleine Krystalle, die erste wie die letzte Krystallisation, sowie die Mutterlauge davon Hydrocinchonin. Im Allgemeinen wurden zur völligen Zerstörung des Cinchonins auf 17 Theile Cinchoninsulfat, das in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst war, 19 Theile krystallisirtes Mangansalz, in kaltem Wasser gelöst, verbraucht. Wenn die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur stattfand und die Manganlösung unter Umrühren der sauren Lösung tropfenweise zugesetzt wurde, so konnte keine Gasentwicklung bemerkt werden.

In allen Fällen wurde eine relativ geringe Menge Hydrocinchonin erzielt. Gerade diese Constanz in der Ausbeute an diesem Alkaloid brachte mich auf die Vermuthung, dafs das Hydrocinchonin nur ein Zersetzungsproduct des Cinchonins sei, das sich gemäß der folgenden Gleichung aus demselben bilde :



Es würde also dem Cinchonin Wasserstoff zugeführt werden, wie dem Chinin unter ähnlichen Bedingungen, nur würde hier der übrige Sauerstoff zur Zersetzung einer anderen Menge von Cinchonin Verwendung finden.

Wir haben gesehen, dafs sich das Hydrocinchonin in Wasser bedeutend leichter auflöst als das Cinchonin. Fällt man daher Cinchoninsulfat in wässeriger Lösung partiell mit Ammoniak und digerirt man diesen Niederschlag längere Zeit mit der überstehenden Lösung, so müfste, wenn wirklich Hydrocinchonin in dem Cinchonin zugegen wäre, schliesslich eine Lösung erhalten werden, die relativ viel Hydrocinchonin enthalte, das

nach geringem Zusatz von übermangansaurem Kali rein erhalten werde. Aber der Versuch belehrte mich, daß zwar mit geringen Mengen des Mangansalzes das Cinchonin zerstört werden konnte, daß aber dann die Bildung von Hydrocinchonin, wenigstens in nennenswerther Menge, nicht stattfand.

Ferner wurde Cinchonin, das unter anderen Verhältnissen leicht etwas Hydrocinchonin lieferte, mit Wasser ausgekocht und diese mit SO_2 angesäuerte Lösung mit Manganlösung behandelt, aber ebenfalls keine namhafte Menge von Hydrocinchonin erhalten.

Aus meinen Versuchen folgere ich nun, daß das Cinchonin kein Hydrocinchonin enthält, daß sich aber solches im Laufe der Oxydation des Cinchonins mittelst Mangansalz in geringen Mengen bildet, wovon jedoch, wie mich fernere Versuche belehrt haben, ein gewisser Theil wieder zersetzt wird. Es gehört also das Hydrocinchonin, eben weil es ein Zersetzungsproduct ist, nicht mit in den Bereich der gegenwärtigen Mittheilung.

Bezüglich der Eigenschaften des Cinchonins muß angeführt werden, daß wenn man das pure Alkaloid mit einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, oxalsaurem Ammoniak, so wie mit Salmiaklösung kocht, sich das Alkaloid allmählig auflöst, während Ammoniak entweicht. Aus der Lösung krystallisirt dann beim Erkalten und der nöthigen Concentration das Cinchoninsalz der betreffenden Säure. Auf solche Weise läßt sich z. B. sehr leicht das neutrale oxalsaure Cinchonin darstellen.

In Betreff der specifischen Drehkraft des Cinchonins wurden schon frühzeitig von Bouchardat Versuche ausgeführt, welche für dasselbe in alkoholischer Lösung $\alpha_D = +237,5^\circ$, in schwach-salzsaurer Lösung $\alpha_D = +190,4^\circ$ ergaben. De Vrij giebt α_D für Pelletier's Cinchonin in jodwasserstoffsaurer Lösung zu $+242,58^\circ$, des Huanokins von Erdmann zu $+242,55^\circ$ an.

Bei meinen Versuchen wurde das Cinchonin in 95 procen-
tigem Alkohol gelöst und dann für diese Lösung folgende Daten
gefunden:

- I. Für $p = 1,294$ und $l = 220$ wurde $\alpha = +6,45^\circ$ gefunden.
II. Für $p = 1,0409$ und $l = 220$ ergab sich ferner $\alpha = +5,18^\circ$.

Daraus folgt nach Versuch

I.	II.	Mittel
$\alpha_j = +226,50^\circ$	$+226,46^\circ$	$+226,48^\circ$

Für neutrales schwefelsaures Cinchonin, $2C_{20}H_{24}N_2O, SH_2O_4$
 $+ 2H_2O$, ergab sich in alkoholischer Lösung:

bei $p = 5,00$, $l = 200$ $\alpha = +20,05^\circ$ oder

$\alpha_j = +200,5^\circ$

oder Cinchonin $\alpha_j = +244,12^\circ$.

Dasselbe Salz:

I. mit 1 Mol. SO_3 versetzt gab dann in wässriger Lösung bei
 $p = 4,7687$, und $l = 200$ $\alpha = +20,46^\circ$.

II. mit 6 Mol. SO_3 versetzt ebenfalls in wässriger Lösung bei
 $p = 4,7088$ und $l = 200$ $\alpha = +19,80^\circ$.

Nach 24 Stunden zeigte diese Lösung noch eine Ablen-
kung von $+19,81^\circ$, also keine namhafte Veränderung gegen
früher.

Aus diesen Versuchen berechnen sich also:

	I.	II.
für das Salz	$\alpha_j = +214,40^\circ$	$+210,24^\circ$
für das Alkaloid	$\alpha_j = +261,49^\circ$	$+255,86^\circ$

Dagegen ergab sich für das Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl$
 $+ 2H_2O$:

I. in alkoholischer Lösung bei $p = 3,3558$ und $l = 220$ $\alpha = +12,16^\circ$.

II. in wässriger mit Salzsäure stark angesäuerter Lösung für $p =$
 $3,3373$ und $l = 200$, $\alpha = +12,62^\circ$.

Wir haben also nach Versuch

	I.	II.
für das krystallisirte Chlorhydrat	$\alpha_j = +164,58^\circ$	$+189,07^\circ$
für das Alkaloid	$\alpha_j = +203,58^\circ$	$+238,52^\circ$

Die spezifische Drehkraft des Cinchonins nimmt somit zu,
wenn das Alkaloid mit Schwefelsäure in Verbindung gelangt,

so zwar, daß dieselbe bei 1 Mol. Base auf $\frac{1}{2}$ Mol. Säure $+ 244,12^\circ$ beträgt, bei gleichen Molekülen von Base und Säure aber $+ 261,49^\circ$. Diese Zunahme beläuft sich in dem ersteren Falle auf $17,74^\circ$, für den zweiten Fall aber auf $17,37^\circ$, also für jedes in die Verbindung eintretende Molekül Schwefelsäure im Mittel auf $17,56^\circ$. Sobald aber der höchste Grad der Sättigung erreicht ist, veranlaßt ein weiterer Zusatz von Säure Herabstimmung der Drehkraft. Salzsäure dagegen im Verhältniß von gleichen Molekülen angewandt drückt die Drehkraft herab, erhöht sie aber, wenn die Säure im Ueberschuss angewandt wird. Man wird daher begreifen, daß eine Bestimmung des Cinchonins mittelst des Polariskops, wie die der vorerwähnten Alkaloide, höchst umständlich ist und nicht leicht Anspruch auf Genauigkeit machen kann.

VI. Aricin.

Das Aricin wurde 1829 von Pelletier und Coriol und fast gleichzeitig von Leverköhn in einer als falsche Calisayarinde bezeichneten Chinarinde aufgefunden. Nach Delondre und Bouchardat wächst die Stammpflanze dieser Rinde in den Wäldern von Santa Anna und sei nach Weddell die *Cinchona pubescens* (Vahl). Erstere Autoren führen ferner an, daß die Rinde dieses Baumes nur einen geringen Werth habe, da sie bloß 0,06 pC. Alkaloid enthalte, das nach genügender Reinigung vollkommen mit Chinin übereinstimme. In einer andern damit verwandten Rindensorte, der *China de Cusco fusca*, welche sie in den Wäldern von Cusco gesammelt werden lassen, fanden sie kaum 0,03 pC. eines Alkaloids, dessen Sulfat ebenfalls mit dem Chininsulfat übereinstimmte. Aricin war in diesen Rinden nicht nachzuweisen.

Hiergegen führt aber Wiggers*) an, daß Delondre und

*) Dessen Pharmacognosie, 418.

Bouchardat diejenige Rinde, welche Pelletier und Coriol untersuchten, nicht unter den Händen gehabt hätten, auch erklärt Wiggers auf Grund von Autopsie authentischer Rinden, daß die *Quinquina jaune de Cusco* und die *Quinquina brune de Cusco* nicht wesentlich von einander verschieden seien. Wiggers nennt deshalb die echte aricinhaltige Cuscorinde *China de Cusco vera*. Wegen ihrer völligen Unbrauchbarkeit ist diese Rinde, welche nach Winckler 1,4 pC. Aricin enthält, vollständig aus dem Handel verschwunden.

Später untersuchte Manzini die blasse Tenchina, deren Stammpflanze *Cinchona ovata* sein soll. Aber wie meist auf diesem Gebiete, daß ein und dieselbe Rinde von mehreren Cinchonon abstammen soll, so geschah es auch in vollem Maße in dem vorliegenden Falle, denn es wurden folgende Species genannt, welche diese Tenchina liefern sollten: *C. ovata* (Pav.) in Peru, *C. lutea* (Pav.) und *C. decurrentifolia* (Pav.) (*C. purpurascens* Wedd.) in Ecuador und angeblich *C. viridiflora*, welche letztere nach Weddell mit *C. Pelletierana* zusammenfällt, während Howard von *C. Pelletierana* die *Quinquina jaune de Cusco* ableitet. Damit die Verwirrung nicht abnehme, so läßt Weddell die Species *C. ovata* in vier Varietäten zerfallen, nämlich in *C. ovata genuina*, welche nach Howard 1,06 pC. Aricin und 0,08 pC. Cinchonin enthalten, aber gleichwohl die Grahe'sche Reaction *) nicht geben soll, in *C. ovata vulgaris* mit 2 bis 2 $\frac{1}{3}$ pC. Chinidin (Cinchonidin?), in *C. ovata pallescens* und in *C. ovata palalba*.

Manzini nannte das aus seiner Chinarinde erhaltene Alkaloid Cinchovatin. Zur Darstellung des Cinchovatins behandelt Manzini seine Chinarinde mit angesäuertem Wasser, schlägt das saure Filtrat mit einem Ueberschuß von Kalkhydrat nieder und entzieht diesem Niederschlag mittelst Alkohol die

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 41, 818.

Alkaloïde. Beim Erkalten der braunen Lösung scheiden sich nun schöne Krystalle von Cinchovatin ab. Die Mutterlauge davon wird vom Weingeist zum größten Theil befreit, der schwarze Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Kochsalz gefällt, wobei die Farbstoffe (Chinoïdin?) niederfallen, das Cinchovatin dagegen in der Lösung bleibt und daraus mit Ammoniak gefällt werden kann. Diese Reinigung der Substanz wird so oft wiederholt, bis das Cinchovatin strohgelb gefärbt erscheint, das nun durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wird.

Im Jahre 1839 untersuchte Bouchardat*) dieselbe Chinarinde und bestätigte nicht nur diese Entdeckung Manzini's, sondern zeigte auch, daß das angeblich neue Alkaloid vollkommen identisch mit dem Aricin von Pelletier und Coriol sei. Zu dem gleichen Resultate gelangte auch Winckler, welcher auch nachwies, daß die eigenthümliche grüne Färbung, welche Pelletier's Aricin liefern sollte, nicht dem reinen Alkaloid, sondern einer ihm nicht näher bekannten Beimengung einer andern Substanz zukomme.

Nachdem also Bouchardat und Winckler, unabhängig von einander, übereinstimmend die Identität des Cinchovatins, Cusconins und Aricins erkannten, mußte das Resultat überraschen, welches A. Delondre bei der Verarbeitung im Großen von der von Bouchardat untersuchten Chinarinde erhielt, indem derselbe angiebt, daß er anstatt des erwarteten Aricins Cinchonin und Chinin erhalten habe. Die Verwirrung wird noch dadurch größer, daß Howard**) sagt, die Resultate seiner Untersuchung über Aricin seien identisch mit denen, welche Delondre in seiner Quinologie S. 38 und 39 angiebt; wo die oben (S. 259) angeführten Angaben über Cuscochina zu lesen sind. Hiernach würde Howard über-

*) Quinologie 29.

**) Neues Repertorium für Pharmacie. III, 156 Anmerkung.

haupt kein Aricin bei seinen Untersuchungen erhalten haben, resp. Aricin für identisch mit Chinin halten.

Endlich mag erwähnt werden, daß Kerner*) im Handel ein Präparat unter dem Namen Aricin antraf, das aber im Wesentlichen ein Gemenge von Cinchonidin und seinem Chinidin (S. 239) war. Ueberhaupt habe Kerner noch kein Aricin erhalten können und ist deshalb von der Existenz dieses Alkaloides noch nicht überzeugt.

Da Delondre anführt, daß die von Manzini untersuchte Rinde Cinchonin enthalten habe, Manzini aber nicht erwähnt, daß er dasselbe beseitigt habe, es aber geradezu unmöglich ist, daß nach dem von Manzini Angegebenen ein wirklich cinchonin-freies Präparat erhalten werden kann, so dürfen wir wohl zunächst dieses Cinchovatin für ein unreines Cinchonin ansprechen, und dieß um so mehr, als gerade das Cinchonin, da angeblich schwerer löslich als Aricin, als erste Krystallisation erhalten werden mußte. Ob der Chinin-gehalt der Rinde von Einfluß auf die Bildung des Cinchovatins sein mag, weiß ich nicht; aber das ist mir bekannt, daß das Chinin, wenn es noch gewisse nicht näher bekannte Rindenfarbstoffe enthält, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in der Wärme mit Ammoniak neutralisirt, beim Erkalten eine durchsichtige gallertartige Masse liefert, in welcher sich allmählig weiße Pünktchen bilden, von denen aus die Krystallisation des neutralen Sulfats beginnt. Eben so beobachtet man, daß, wenn noch nicht ganz gereinigtes Chininsulfat stark geprefst und dann in kaltes Wasser gebracht wird, es dann aufquillt.

Meine Versuche, das fragliche Alkaloid aus der Chinarinde darzustellen, sind unter diesen Umständen erfolglos geblieben. Eine solche Rinde, die ganz bestimmt „Cusconin“

*) Archiv für Physiologie 20, 200.

enthalten sollte, ergab beträchtliche Mengen von Cinchonin, jedoch kein Alkaloid, dessen Eigenschaften etwa an Aricin erinnert hätten. Eine andere Rinde, welche ich für identisch mit der Quinquina Jaën, pl. VI. der Quinologie von Delondre und Bouchardat, halten muß, ergab mir außer Spuren amorpher Basen 2,6 pC. Chininsulfat, 1,4 pC. Cinchonin und etwa 0,8 pC. Conchinin, jedoch kein Aricin.

Ich muß daher die Frage über die Existenz des Aricins als eine offene betrachten.

VII. Paricin.

Das Paricin, welches Winckler *) 1845 in einer von Para importirten falschen Chinarinde, angeblich die Rinde von Buena hexandra (Pohl) auffand, später auch in der Rinde einer eigentlichen Cinchone **), der C. lutea, der Lengua de vacca der Umgegend von Huanoko, antraf, kommt nach meinen Beobachtungen nicht selten in den Rinden der in Ostindien cultivirten C. succirubra vor. Indem das Paricin aus seinen Salzlösungen durch Salpetersäure in ähnlicher Weise gefällt wird, wie das Bibirin, so glaubte Winckler, daß die beiden genannten Alkaloide identisch sein möchten, bis Flückiger ***) diese Ansicht zur Gewissheit zu erheben suchte. In Folge dessen habe ich eine Mittheilung †) über diesen Gegenstand gegeben und darin auszuführen gesucht, daß man von der Annahme der Identität beider Alkaloide vorerst abzusehen habe. Meine

*) Repertorium für Pharmacie 91, 145.

**) Neues Repertorium für Pharmacie 14, 337.

***) Archiv für Pharmacie, 141, 97.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 232. Durch ein Versehen ist dort irrthümlich angeführt worden, daß Winckler's Para-Rinde von C. lutea gesammelt werde, während sich dieser Passus auf die blasse Rinde zu beziehen hat, welche Winckler 1865 untersuchte.

ferneren Versuche haben endlich die Eigenthümlichkeit dieses seltenen Alkaloides erwiesen.

Stellt man sich aus der Rinde von *C. succirubra* die Alkaloide in üblicher Weise dar und vermischt man die wässerige neutrale Lösung der Sulfate mit mäßig concentrirter Salpetersäure, so wird unmittelbar das Paricinnitrat in gelblichen Flocken gefällt. Wird aber vorher diese Lösung mit weinsaurem Kalinatron vermischt, um Chinin und Cinchonidin zu fällen, so kann der Fall eintreten, daß alles Paricin mit in den Niederschlag übergeht, indem sich nämlich das weinsaure Paricin ziemlich schwer in salzhaltigen Lösungen löst. Es hängt also von der zugesetzten Menge Seignettesalz ab, ob nachher das Paricin sich noch in der Lösung, oder ganz oder theilweise in dem Niederschlag befindet.

Hat man mit mäßig concentrirter Salpetersäure das Alkaloid gefällt und mit derselben Säure den harzig werdenden Niederschlag durchgeknetet, so übergießt man nun diese Masse mit Alkohol, fügt Ammoniak hinzu, um das Nitrat zu zersetzen und behandelt die Lösung mit heißem Petroleumäther, welcher der alkoholischen Lösung das Alkaloid entzieht. Das letztere Lösungsmittel wird hierauf, nachdem es von der alkoholischen Lösung getrennt wurde, verjagt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Behandlung mit wenig Thierkohle gereinigt. Diese Lösung giebt nun auf Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniak einen flockigen gelblichweißen Niederschlag von reinem Paricin.

Vergleichende Versuche, welche ich mit dem so erhaltenen Paricin und dem von Winkler dargestellten, aber von mir noch besonders gereinigten Paricin anstellte, ergaben vollkommene Uebereinstimmung beider Präparate.

Das Paricin löst sich leicht in Petroleumäther und Ligroin, während das (gereinigte) Bibirin in diesen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, so daß sich auf solche Weise beide Alkaloide

leicht unterscheiden lassen. Es löst sich ferner leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und Ammoniak, backt gegen 100° etwas zusammen und schmilzt schliesslich bei 116° C. zu einer dunkelbraunen, beim Erkalten amorph erstarrenden Masse. Bibirin schmilzt dagegen erst bei etwa 200° , doch ist dann die Substanz noch nicht in guten Fluss gelangt, indem die einzelnen geschmolzenen Partien nicht in einander verfließen. Die Schmelzpunktsdifferenz genannter Alkaloide beträgt daher mindestens 80 Grad, so dass unter diesen Verhältnissen an eine Identität beider nicht gedacht werden kann, obwohl das Paricin in vielen anderen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit dem Bibirin hat.

Das Paricin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe, welche beim Erwärmen in dunkelbraun übergeht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Base sofort in ein dunkelgrünes Harz, das sich beim Erwärmen mit dunkelgelber Farbe auflöst.

Das Paricin giebt in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure sowohl, als mit salpetersaurem Natron einen flockigen gelblich-weißen Niederschlag von Paricinnitrat, welches sich in salpetersäurehaltigem Wasser schwerer löst als in reinem Wasser.

Kochsalz erzeugt in der essigsauen Lösung des Alkaloids Anfangs milchige Trübung und später einen gelblich-weißen Niederschlag, der sich schwer in Kochsalzlösung löst, aber leicht löslich in Wasser ist.

Eine der vorstehenden ähnliche Reaction liefert das Alkaloid in seiner essigsauen Lösung mit Jodkalium.

Platin-, Gold- und Quecksilberchloridlösungen geben in allen Fällen in der salzsauren Lösung des Alkaloids flockige Niederschläge.

Die geringe Menge von völlig reinem Alkaloid, welche ich bis jetzt aus der Rinde der *C. succirubra* darstellen konnte, verhinderte mich, die Analyse dieser Basis vorzunehmen, doch

verdanke ich der Firma Fridrich Jobst in Stuttgart eine solche Quantität geeigneten Rohmaterials, daß ich hoffe, bald die Zusammensetzung dieses interessanten Pflanzenalkali's ermitteln zu können.

VIII. Chinamin.

Dieses Alkaloid findet sich nicht selten neben Paricin und vielen anderen Alkaloiden in der von Darjeeling ausgeführten Rinde von *C. succirubra* *) vor. Die Menge dieses Alkaloides beträgt in dieser Rinde aber meist nur Spuren, so daß seine Darstellung in der Regel große Uebung in dergleichen Arbeiten voraussetzt.

Die Gesamtmenge der in der fraglichen Rinde enthaltenen Alkaloide stellt man sich zunächst in bekannter Weise dar, löst dieselbe in verdünnter Schwefelsäure und neutralisirt die erwärmte Lösung mit Ammoniak. Mischt man zu dieser Lösung nun noch weinsaures Kalium, so scheidet sich das Cinchonidin und wenn Chinin vorhanden ist auch dieses Alkaloid in Form von neutralem Tartrat ab. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung schüttelt man mit etwas Aether, nachdem die Basen durch Ammoniak frei gemacht wurden, welcher das Chinamin und die amorphen Substanzen, das Paricin mit inbegriffen, aufnimmt, von dem Cinchonin aber den bei weitem größeren Theil ungelöst läßt. Bei dem vorsichtigen langsamen Verdunsten der getrennten ätherischen Lösung in einem hohen Stöpselglase scheiden sich anfänglich Krystalle von Cinchonin aus, welches kurze Prismen sind, dann folgen zarte, sehr lange, haarförmig gekrümmte und verschlungene Prismen, die das Chinamin sind, und schließhch hinterbleibt eine zähe amorphe Masse, welche man, so lange sie noch tropfbar-flüssig ist, durch Umstürzen des Glases nach Möglichkeit beseitigt. Dann

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 265.

schlägt man den Hals des Gefäßes ab und sucht durch Anfügen von Fließpapier an die Wände des Glases noch weitere amorphe Partien zu entfernen. Je vollständiger die Beseitigung dieser amorphen Masse gelingt, desto leichter führen die weiteren Manipulationen zum Ziele.

Die so vorbereitete krystallinische Masse spült man zunächst mit verdünntem Weingeist ab, löst hierauf den Rückstand in verdünnter Salzsäure und setzt zu dieser schwach sauren Lösung so lange Platinsolution, bis dieselbe keinen bleibenden Niederschlag mehr erzeugt. Aus dem von diesem Niederschlag erhaltenen Filtrat kann nun unmittelbar das Chinamin mit Ammoniak gefällt werden, besser ist es jedoch, das Platin durch Einleiten von H_2S erst zu beseitigen und dann nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs das Alkaloid mit Ammoniak zu fällen. Durch einmaliges Umkrystallisiren des so erhaltenen Alkaloides aus kochendem verdünntem Weingeist wird es schließlich vollkommen rein erhalten.

Die Ausbeute des Chinamins aus der genannten Rinde beträgt meist nur Spuren, in seltenen Fällen etwa 0,1 pC. Einmal erhielt ich eine Rindenprobe, welche von einem Pfund engl. 1,3 Grm. oder nahezu 0,3 pC. reines Chinamin ergab. Bisweilen läßt sich in dieser ostindischen Chinarinde nicht die geringste Spur dieses neuen Alkaloides nachweisen.

Das Chinamin bildet lange weisse, leichte, dem neutralen Chininsulfat äußerst ähnliche Prismen, die sich an der Luft nicht verändern, auch bei $120^\circ C.$ keinen Verlust zeigen und daher kein Krystallwasser enthalten. Setzt man aber diese Substanz längere Zeit dieser Temperatur aus, so färbt sie sich gelblich und löst sich dann in Säuren mit gelber Farbe. Mit steigender Temperatur kommt diese Zersetzung mehr und mehr durch die Färbung der Substanz zum Vorschein, bis endlich die Substanz zu einer dunkelbraunen Masse schmilzt. Be-

schleunigt man aber diese Wärmezufuhr und befindet sich dabei die Substanz in einem Capillarröhrchen, so schmilzt letztere bei 172° zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Gleichwohl tritt auch hier bald Zersetzung der Substanz ein, welche letztere braun und amorph wird.

In kaltem Wasser ist das Chinamin nur spurenweise löslich, indem nämlich 1 Theil Alkaloid 1516 Theile Wasser von 16° C. zu seiner Lösung erfordert; wird es aber mit kochendem Wasser behandelt, so löst es sich darin weit leichter. Starker Alkohol löst das Chinamin sehr leicht, besonders beim Kochen, aber bei der Verdünnung desselben mit Wasser nimmt diese Fähigkeit bedeutend ab. So lösen z. B. 105 Theile 80 pC. Alkohol bei 20° C. nur 1 Theil der Base. Bei derselben Temperatur braucht ferner 1 Theil Chinamin 32 Theile Aether zur Lösung. Dagegen löst es sich sehr leicht in siedendem Aether und krystallisirt daraus beim Erkalten desselben. Petroleumäther, Ligroin und Benzin lösen ebenfalls bei ihren Siedetemperaturen beträchtliche Mengen von Chinamin auf und scheiden davon beim Erkalten einen grossen Theil in Krystallen wieder ab.

Kalilauge und Ammoniak lösen das Alkaloid nicht mehr als reines Wasser und scheiden es daher aus seinen Salzlösungen ab. Die Fällung ist anfänglich milchig, bis sich später kleine farblose Prismen bilden.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinamin in der Kälte farblos; beim Erwärmen färbt sie sich damit gelb bis braun. Dagegen färbt sich concentrirte Salpetersäure mit der Base in der Kälte schon gelb, später von selbst orangeroth und schliesslich hellgelb. Eisenchlorid zeigt keine Reaction mit Chinamin.

Das Chinamin, welches für sich kaum merklich bitter schmeckt, liefert gleichwohl mit Säuren stark bitter schmeckende

Lösungen. In seiner alkoholischen Lösung bläut es rothes Lackmuspapier und neutralisirt die Säuren vollständig. Wird dabei ein Ueberschufs von Säure angewandt, so zeigen die Lösungen keine Fluorescenz wie andere Chinaalkaloide. Seine salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung gelblich und wird nun ein Ueberschufs von Ammoniak zu derselben gebracht, so entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag von verändertem Alkaloid, jedoch keine grüne Färbung, wie unter den gleichen Verhältnissen bei Chinin und seinen Isomeren. In saurer Lösung zersetzt sich zudem das Chinamin sehr leicht und giebt zur Bildung eines amorphen Alkaloides Veranlassung, das wohl die gleiche Zusammensetzung haben mag wie das Chinamin selbst, für welches die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$ ermittelt wurde.

Es gaben nämlich :

- I. 0,2032 Grm. bei 100° getrocknete Substanz 0,5487 CO_2 und 0,1525 H_2O .
 0,1452 Grm. bei 100° getrocknete Substanz 0,011847 N.
 II. 0,2018 Grm. im Exsiccator getrocknet 0,5425 CO_2 und 0,1505 H_2O .

	Berechnet nach $C_{20}H_{26}N_2O_2$		Versuch	
			I.	II.
C_{20}	240	73,62	73,64	73,31
H_{26}	26	7,97	8,33	8,28
N_2	28	8,59	8,16	—
O_2	32	9,82	—	—
	326	100,00.		

Das Resultat der Stickstoffbestimmung differirt allerdings merklich von der betreffenden Berechnung, doch glaube ich, daß diese Differenz lediglich dadurch bedingt worden ist, daß sich beim Erhitzen des Alkaloids mit Natronkalk eine flüchtige ölige Substanz bildete, von welcher sich ein geringer Theil der Verbrennung entzog, obwohl diese Substanz eine lange Schicht von Natronkalk zu passiren hatte. Uebrigens

findet die Äquivalentzahl von 326 ihre Bestätigung durch die Analysen des *Chinaminjodhydrats*.

Dieses Salz wurde erstens durch Sättigung der Base mit Jodwasserstoffsäure dargestellt und die erhaltenen Krystalle aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt (Anal. I), sowie zweitens in der Weise, daß die essigsäure, wässerige, schwach erwärmte Lösung des Alkaloids mit Jodkaliumsolution vermischt wurde, worauf beim Erkalten der Lösung das neue Jodhydrat krystallisirte, das man ebenfalls aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirte (Anal. II).

Es gaben :

- I. 0,8355 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,173 AgJ.
 II. 0,2795 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,145 AgJ.

Berechnet nach		Versuch	
$C_{20}H_{26}N_2O_2, HJ$		I.	II.
J	27,97	27,85	28,03.

Das Jodhydrat enthält kein Krystallwasser. Es bildet kleine farblose Prismen, welche sich leicht in kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und sehr wenig in Jodkaliumsolution lösen.

Das *salzsaure Chinamin* bildet ein in Wasser und Alkohol äußerst leicht lösliches, neutral reagirendes Salz, das beim Verdunsten seiner Lösung amorph zurückbleibt. Nach längerer Zeitdauer krystallisirt es indefs.

Das *neutrale Sulfat* krystallisirt in sechsseitigen Blättchen und kurzen Prismen, jedoch sehr schwierig, und löst sich ebenfalls sehr leicht in Wasser.

Essigsäures Chinamin. — Wenn die Base in einem schwachen Ueberschufs von Essigsäure gelöst und diese Lösung bei gelinder Wärme verdunstet wird, so bleibt schließlich eine halbkrySTALLINISCHE Masse zurück, welche ein Gemisch von freier Base, woraus die Krystalle bestehen, und amorphem leicht löslichem Acetat ist.

Neutrales weinsaures Chinamin wurde durch Sättigen der Base in alkoholischer Lösung mit Weinsäure erhalten. Diese Lösung concentrirt gab einen amorphen Rückstand des Salzes, welches neutral reagirt und sich in Wasser leicht auflöst.

Das saure Chinamintartrat ist gleichfalls amorph und in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Salzsaures Chinamin-Quecksilberchlorid. — In concentrirter wässriger Lösung erzeugt Sublimatlösung einen weissen amorphen Niederschlag des genannten Doppelsalzes, der sich in wenig Wasser schon auflöst, daher in mässig verdünnter Chinaminlösung Sublimatlösung keine Fällung bewirkt. Dieses Verhalten des Chinamins habe ich bisweilen benutzt, um das Alkaloid von dem gröfseren Theil der anderen es begleitenden Alkaloide zu befreien, welche mit Sublimatlösung in Wasser ziemlich schwer lösliche Niederschläge geben.

Jodwasserstoffsäures Chinamin-Quecksilberjodid ist ein gelber amorpher Niederschlag, den eine Auflösung von Quecksilberjodid in Jodkalium in der wässrigen Lösung des Chinaminchlorhydrats erzeugt. Der Niederschlag löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und schmilzt bei etwa 90° zu einer gelben Flüssigkeit, ohne etwas am Gewicht zu verlieren. Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,505 Grm. 0,1174 HgS und 0,3625 AgJ oder 20,04 pC. Hg und 38,80 pC. J. Aus diesen Zahlen läfst sich eine einfache Formel nicht ableiten, so dafs dieser Niederschlag wahrscheinlich ein Gemenge ist.

Salzsaures Chinamin-Platinchlorid zeichnet sich vor allen correspondirenden Salzen der übrigen Chinaalkaloide durch seine grofse Löslichkeit in Wasser aus. Nur in ganz concentrirter Lösung des Chlorhydrats entsteht mit Platinsolution ein gelber flockiger Niederschlag, der sich aber auf Zusatz von wenig Wasser sogleich wieder löst. Da überdies sich das

Salz bei der Concentration seiner Lösung leicht zersetzt, so mußte von einer Darstellung desselben zum Zweck der Analyse vorerst abgesehen werden.

Salzsaures Chinamin-Goldchlorid bildet einen gelblich-weißen amorphen Niederschlag, den Goldchlorid in der Lösung des Chlorhydrats erzeugt. Allein diese Verbindung zersetzt sich alsbald; sie färbt sich purpurroth und scheidet Gold metallisch ab, während die darüberstehende Flüssigkeit dieselbe schön rothe Farbe annimmt.

In Betreff des Rotationsvermögens unseres Alkaloids sei ferner noch angeführt, daß für $p = 0,8378$ in alkoholischer Lösung und $l = 200$ $\alpha = + 1,79^\circ$ gefunden wurde, woraus sich $\alpha_j = + 106,8^\circ$ berechnet. Es gehört somit das Chinamin zu den nach Rechts polarisirenden Chinaalkaloiden. Uebrigens reiht es sich in mancher Beziehung dem Paytin an, hat aber auch, was mir nicht entgangen ist, einige Aehnlichkeit mit Physostigmin.

IX. Paytin.

Das Paytin wurde von mir *) in einer von Payta ausgeführten weißen Chinarinde aufgefunden, welche im anatomischen Bau, wie Flückiger inzwischen gezeigt hat, den Cinchonarinden äußerst ähnlich ist. Ueber die Abstammung dieser Rinde aber ist bis jetzt nichts Näheres bekannt geworden und daher noch zweifelhaft, ob diese Rinde von einer wirklichen Cinchonee abstammt.

Die Zusammensetzung dieses Alkaloids entspricht der Formel $C_{21}H_{24}N_2O_2$. Es reducirt eben so wie das Chinamin Goldlösung und bildet wie dasselbe mit HJ ein schwerlösliches Salz.

Die Wirkung des Paytins auf das polarisirte Licht ist aber von der des Chinamins verschieden, indem es in alkoho-

*) Diese Annalen 154, 287.

lischer Lösung bei $p = 0,4542$ (wasserfrei) und $l = 200$ eine Ablenkung von $-0,45^\circ$ zeigte, woraus sich $\alpha_j = -49,5^\circ$ ergibt.

, Vielleicht derivirt das Paytin: wie das Chinamin von dem Conchinin, so zwar, daß das Paytin aus dem Conchinin durch den Eintritt von einem Atom Kohlenstoff, das Chinamin aber durch den Eintritt von zwei Atomen Wasserstoff entstehen würde. Bestätigt sich diese Vermuthung, so dürfen wir wohl weiter folgern, daß durch die in die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2$ eintretenden 2 Atome H die optische Drehkraft um etwa 154° , durch den Eintritt von 1 Kohlenstoffatom aber um das Doppelte von dem herabgedrückt wird. Es würden somit diese Differenzen in der optischen Drehkraft der Valenz der genannten Elemente entsprechen.

X. Die amorphen Basen.

Die Chinarinden enthalten mehr oder weniger erhebliche Mengen amorpher basischer Substanzen, deren Qualität von der Qualität derjenigen Alkaloide abhängt, die sonst in normalen Verhältnissen in den entsprechenden Chinarinden vorkommen. Wir können daher diese Substanzen als Zersetzungsproducte der eigentlichen Chinaalkaloide betrachten, und dieß um so mehr, als sich dieselben aus den letzteren künstlich erhalten lassen, oft sich aber gegen alle Absicht aus denselben bei ihrer Darstellung bilden.

Geben die krystallisirbaren Alkaloide mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung, so zeigen dieses Verhalten in der Regel die sie begleitenden amorphen Basen, geben aber diese krystallisirbaren Substanzen die grüne Färbung, so thut es ganz bestimmt auch der amorphe Antheil der Basen. Wir können daher wohl sagen, daß in dem ersteren Falle die amorphe Substanz aus Cinchonin, im letzteren Falle aus Chinin besteht.

Enthalten aber die Rinden gleichzeitig Chinin und Cinchonidin, oder Conchinin und Cinchonin, so können wir gewiss sein, daß dann die amorphe Substanz ein Gemisch ist, zu welchem sich in seltenen Fällen wie in der Rinde von *C. succirubra* geringe Mengen von Paricin und amorphem Chinamin gesellen. Ich kann daher auf Grund dieser Erfahrung die Ansicht de Vrij's nicht theilen, daß z. B. in der genannten Rinde die amorphe Substanz ein besonderes Alkaloid sein soll. Uebrigens ist mir gerade bei dieser Rinde möglich gewesen, diese amorphe Partie der Alkaloïde durch successive Fällung mit Ammoniak resp. Lösung mit Aether u. s. w. in zwei Theile zu zerlegen, wovon der eine Theil mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung, der andere aber diese Färbung ganz ausgezeichnet gab.

Man hat sich öfters dahin ausgesprochen, daß diese amorphen Modificationen der Chinaalkaloïde durch den Einfluß des Lichtes gebildet würden.

Wenn krystallisirtes Chininsulfat dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird, so färbt es sich allerdings gelb; aber diese Einwirkung, hat sie selbst Jahre lang andauert, beschränkt sich nur auf die Oberfläche der Masse. Bedeckt man z. B. die dem Sonnenlichte ausgesetzte Fläche stellenweise mit schwarzem Papier, welches das Licht nicht hindurchläßt, so ist unter diesem Papier nach länger Zeit das Chininsulfat noch völlig unverändert. Die schützende Decke also, welche hier das schwarze Papier darstellt, repräsentirt in der Natur die incrustirte, durch Farbstoffe ausgefärbte Cellulose, so daß die Insolation nur in soweit auf die Qualität der Chinaalkaloïde wirken kann, als letztere direct von den Sonnenstrahlen getroffen werden. Daher erklärt es sich auch, daß Rinden, selbst in Form des feinsten Pulvers, längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt nur *geringe* Einbuße an krystallisirbarem Alkaloid erleiden.

Ganz anders gestaltet sich aber die Sache, wenn die Alkaloide in saurer Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. In solchem Falle dringen nicht nur die Lichtstrahlen in die Lösung ein, sondern es werden durch die ungleiche Erwärmung der Lösung Strömungen in derselben verursacht und so fort und fort neue Partikelchen an die Stelle geführt, wo die Einwirkung der Sonne am stärksten ist. Ein Beispiel soll dießs lehren.

Ich habe nämlich eine schwefelsaure wässerige Lösung von Chinaalkaloiden, in dem Verhältniß, in welchem die besten Calsayarinden sie enthalten, in zwei gleiche Theile getheilt und davon die eine Partie dem Sonnenlichte ausgesetzt, die andere Partie aber in einem Schranke gut verwahrt und überdieß durch Ueberkleben des Gefäßes mit schwarzem Papier ganz vor dem Einflusse des Lichtes zu schützen gesucht. Nach Verlauf von 79 Tagen hatte die letztere Lösung noch die ursprüngliche gelbe Farbe und genau denselben Gehalt an Alkaloid wie vor dem Versuche, dagegen war die dem Sonnenlichte ausgesetzte Lösung braunroth geworden und enthielt nur eine rothe Substanz, welche amorph war, sich leicht in Aether löste und Schwefelsäure nicht neutralisirte. Von dem Chinin aber waren nur noch 0,54 pC. vorhanden, während der Gehalt an demselben anfänglich 3,72 pC. betrug. Anstatt des Chinins wurde nun eine reichliche Menge amorphe Substanz erhalten, welche mit Chinicin übereinstimmte. Von den geringen Mengen Cinchonin und Conchinin, welche Anfangs in der Lösung waren, konnte nachher nichts mehr entdeckt werden.

Unter dem Einflusse von Licht wird also aus dem Chinin eine rothe Substanz gebildet, welche zwar noch ein Alkaloid ist, aber nicht die Fähigkeit besitzt, die Säuren zu neutralisiren. Da sich aber eine solche Substanz in den Chinarinden nicht vorfindet, so will es mir scheinen, als ob das Licht

überhaupt keinen so grossen Einfluss auf die Bildung der amorphen Basen haben mag, wie man gegenwärtig geneigt ist zu glauben. Vielmehr müssen Einflüsse ganz anderer Art auf die Qualität der Chinaalkaloide bestimmend wirken. Berücksichtigen wir aber, dass sich die Chinaalkaloide nur in der Rinde vorfinden und zwar in der dem Splint zunächst gelegenen Zellschicht, der sogenannten Bastseicht, nicht aber in dem Holze *) oder wohl gar in den Blättern, Blüten, Samenkapseln und Samen, so sind wir wohl berechtigt, dieselben als Auswurfstoffe zu betrachten, welche bei mangelhafter Ernährung der Pflanze oder sonstigen vitalen Processen mit zur weiteren Entwicklung der Pflanze herangezogen werden und dabei in der Qualität eine Aenderung erleiden.

Die amorphen Basen werden übrigens auch bei der fabrikmässigen Darstellung des Chininsulfats gebildet und bleiben in der Mutterlauge desselben gelöst. Aus dieser Mutterlauge schied David Howard **) das Chinicin ab, das er bekanntlich Anfangs für ein neues Alkaloid hielt. Wenn also bei der Verarbeitung von chininhaltigen Rinden Chinicin gebildet wird, so darf man wohl vermuthen, dass bei Anwendung von cinchonin- und cinchonidinhaltenen Rinden Cinchonicin erhalten werde.

Beide Substanzen lösen sich leicht in Ammoniaksalzen, aber gleichwohl können letztere nicht dazu dienen, sie von

*) In dem Holze wie in den Blättern von *C. officinalis* und *C. succirubra* will Broughton eine äusserst geringe Spur von Chinaalkaloiden bemerkt haben, auch glaubt de Vrij in den Blättern von *C. succirubra* Spuren von Alkaloiden nachgewiesen zu haben. Diese Spuren mögen wohl irgend einer Zufälligkeit, die sich der Beachtung entzog, ihr Dasein verdanken. Howard hat wenigstens bei einer sorgfältigen Untersuchung der Blätter von *C. succirubra*, wozu ihm 20 Pfund engl. dienten, keine Spur von Alkaloiden auffinden können. Auch eine Probe von dem Holze von *C. succirubra*, welche ich früher untersuchte, enthielt kein Alkaloid.

**) The Pharmac. Journ. Trans. B, Nr. 43, 845.

den krystallisirbaren Basen zu trennen, weil sich diese ebenfalls leicht darin lösen. Dazu kommt noch, dafs sich das Chinoidin beim Kochen mit einer wässerigen Lösung eines Ammoniaksalzes, z. B. oxalsauren Ammoniaks, leicht zusammenballt und daher nur geringe Berührung zwischen dem, was löst und dem, was gelöst werden soll, stattfindet, so dafs es mir scheint, als ob das Verfahren der Chinoidinreinigung, welches de Vrij *) angiebt, mehr für das Katheder als für das Laboratorium berechnet sei.

Wenn die krystallisirbaren Chinabasen mit Säuren längere Zeit erhitzt werden, so verwandeln sie sich, wie Pasteur zuerst nachwies, in ihre amorphen Modificationen. Es bildet sich dann aus Chinin Chinicin, aus Cinchonidin Cinchonin, wobei sich das specifische Drehungsvermögen derselben verringert. Man darf wohl annehmen, dafs die Zersetzungsproducte, welche Zorn **) aus dem Chininsulfat und Cinchoninsulfat beim Erhitzen mit Salzsäure erhielt, nicht unmittelbar von dem Chinin und Cinchonin, sondern von deren amorphen Modificationen, dem Chinicin und Cinchonin deriviren. Diese letzteren Substanzen werden übrigens auch ohne Zuthun von Säuren gebildet, wenn man z. B. die Basen mit Glycerin einer Temperatur von 180° C., besser noch von 210° C. aussetzt. Das Glycerin färbt sich dann roth, indem sich eine rothe, Säuren nicht neutralisirende Substanz bildet, und aufserdem die amorphe Modification der betreffenden Base entsteht.

Am Schlusse dieser Mittheilung angelangt, bemerke ich nur noch, dafs es im Interesse der Sache sehr erwünscht wäre, wenn mir (in Feuerbach bei Stuttgart) von angeblichem Ari-

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1866, 472.

**) Journal f. pract. Chemie [2] 4, 44.

ein etwas zur Untersuchung überlassen werden wollte, da ich wohl annehmen darf, daß sich solches in der einen oder anderen Sammlung vorfinden mag. In Betreff des Chinidins (S. 239) werden hoffentlich weitere Mittheilungen erfolgen und ist deren Resultat abzuwarten. Somit haben wir von den Chinaalkaloiden, wenn wir von deren amorphen Modificationen absehen und Schützenberger's*) *namendose* Chinaalkaloide $C_{21}H_{28}N_2O_2$ und $C_{18}H_{22}N_2O_2$ unberücksichtigt lassen, nur die folgenden als sicher ermittelt zu nennen: Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Pericin, Chinamin, Paytin und Conchinin. Die ersten drei Alkaloide sind als Handelsartikel wohl bekannt, von dem Conchinin trifft man aber im Handel meist nur den Namen „Chinidin“ an, d. h. ohne die Substanz, die man sich darunter denkt. Die letzteren drei Alkaloide, das Chinamin, Paytin und Conchinin bilden, wie es scheint, zusammen eine Gruppe; sie mögen wohl unter dem Einflusse der Zellen-thätigkeit der betreffenden Pflanzen in einander übergehen und dieß vielleicht auch die Ursache sein, daß sich in der Rinde von *C. succirubra* kein Conchinin, sondern das Chinamin vorfindet.

*) Journal für pract. Chemie 34, 76 und 229.

Ueber das Aurin ;

von *R. S. Dale* und *C. Schorlemmer*.

(Eingelaufen den 20. Januar 1873.)

Kolbe und Schmitt erhielten im Jahre 1861 durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure einen rothen Farbstoff *), der seitdem im Großen dargestellt wird und im Handel unter dem Namen *Aurin*, *gelbes Corallin* oder *Rasolsäure* vorkommt. Mit dem letzteren Namen bezeichnete bekanntlich Runge einen rothen Farbstoff, welchen er im Steinkohlentheer auffand, und später wurde dieser Name allen rothgefärbten Substanzen beigelegt, welche durch verschiedene Reactionen aus Phenol entstehen. Auf die Geschichte dieser Körper brauchen wir hier um so weniger einzugehen, als es keinem Zweifel unterliegen kann, daß, je nach der Art der Darstellung sich verschiedene Körper bilden.

In zwei vorläufigen Mittheilungen **) haben wir schon erwähnt, daß es uns gelungen ist, den reinen Farbstoff aus dem Handelsproduct abzuscheiden, und bald nach der Veröffentlichung unserer ersten Notiz theilte H. Fresenius mit, daß er ebenfalls mit einer Untersuchung des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffs beschäftigt sei ***) und später veröffentlichte er seine Resultate in einer ausführlichen Abhandlung †).

Wir werden im Laufe dieser Abhandlung auf die Arbeit von Fresenius zurückkommen und wollen hier nur bemerken, daß der von ihm mit dem Namen *Corallin* bezeich-

*) Diese Annalen **119**, 169.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4, 574, 971.

***) Journal für praktische Chemie, neue Folge **3**, 477.

†) Daselbst **5**, 184.

nete Farbstoff nicht identisch mit unserer Verbindung ist, für die wir den Namen *Aurin* beibehalten.

Das käufliche Aurin ist ein spröder harzartiger Körper mit grünem Metallglanz, der zerrieben ein rothes Pulver giebt. Das Material für unsere Untersuchung wurde uns von den Herren Roberts, Dale & Comp. nicht nur bereitwilligst zur Verfügung gestellt, sondern sie gestatteten auch die Reinigung desselben im Großen in ihrer Fabrik vorzunehmen.

Die Reindarstellung des Aurins aus dem Handelsproduct beruht auf der Eigenschaft dieser Verbindung, mit Ammoniak eine in Weingeist schwer lösliche Verbindung einzugehen, während die anderen Körper, welche im Rohproduct enthalten sind, sich leicht in ammoniakalischem Weingeist lösen. Diese Trennung gelingt jedoch nur dann, wenn man ein an Farbstoff reiches Material verarbeitet. Man löst es in heissem Weingeist auf, setzt zu der kalt gesättigten Lösung concentrirtes wässeriges oder besser weingeistiges Ammoniak und wäscht den Niederschlag mittelst der Filterpumpe mit kaltem Weingeist. Nach dem Trocknen bildet die Ammoniakverbindung eine dunkelrothe, blauschimmernde, krystallinische Masse, aus der an der Luft das Ammoniak allmähig vollständig abdunstet. Schneller kommt man natürlich zum Ziel, wenn man die Verbindung mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure auskocht; man erhält so das Aurin als ein braunrothes, grünschillerndes, krystallinisches Pulver, welches zur ferneren Reinigung wiederholt aus Essigsäure umkrystallisirt werden muß. Es scheidet sich dann zuerst gewöhnlich in kleinen dunkelrothen Nadeln mit blauem Flächenschimmer ab, die beim weiteren Umkrystallisiren sich in grössere Nadeln verwandeln, welche die Farbe des Chromtrioxydes und lebhaften Diamantglanz besitzen, oder man erhält es in mehr oder weniger dunkelrothen Krystallen mit stahlblauem oder grünlich blauem Schiller, und einmal schied es sich in kleinen Krystallen aus, welche den schön grünen Metallglanz der Rosanilinsalze haben.

Die schönsten und größten Krystalle erhielten wir beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen mit Essigsäure versetzten Lösung. Wir haben diese verschiedenen Präparate analysirt, aber obgleich die von derselben Darstellung gut übereinstimmende Resultate gaben, zeigten die von verschiedener Darstellung eine unter sich sehr abweichende Zusammensetzung : der Grund davon ist, daß das Aurin sehr hartnäckig Wasser und Essigsäure zurückhält, welche indessen, wie wir glauben, nicht in chemischer Verbindung darin enthalten sind.

Aus heißer concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen hellrothen Nadeln, welche ebenfalls Salzsäure hartnäckig zurückhalten, und selbst wenn man eine Auflösung von Aurin in schwacher Natronlauge mit verdünnter Salzsäure ausfällt, erhält man ein Präparat, aus dem Wasser nicht alle Salzsäure auswäscht.

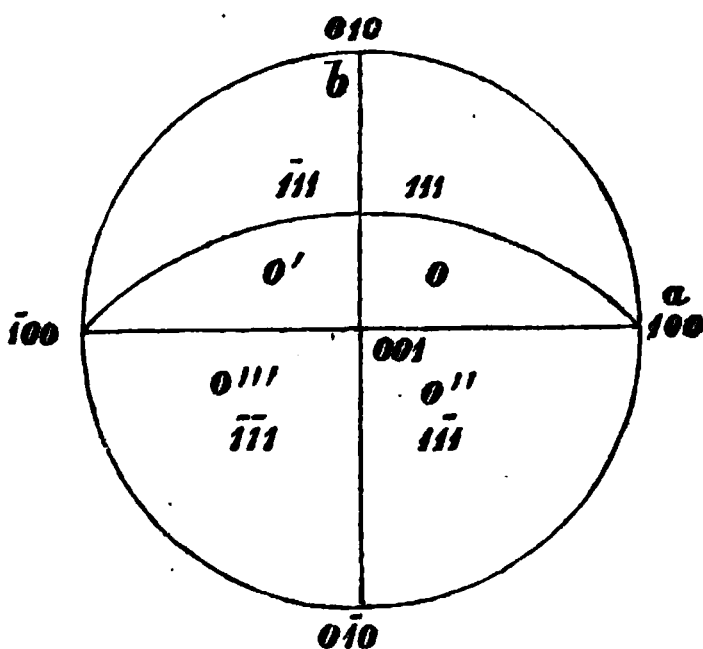
Bei der freiwilligen Verdunstung einer weingeistigen Lösung krystallisirt das Aurin in undeutlich ausgebildeten mattrothen Nadeln mit grünem Flächenglanz; die bei 110° getrocknete Verbindung enthält keinen Weingeist, aber noch Wasser, das erst über 140° entweicht.

Das wiederholt aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirte Aurin schmilzt selbst noch nicht bei 220°; die Krystalle färben sich dunkler, nehmen aber beim Erkalten das ursprüngliche Aussehen wieder an, ohne die geringste Veränderung zu zeigen. Noch höher erhitzt schmilzt es, wobei der Geruch von Phenol auftritt, und erstarrt wieder zu einer amorphen, grün metallisch glänzenden Masse. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe; Säuren fällen es aus dieser Lösung als krystallinisches Pulver.

Herr W. J. Lewis war so freundlich, eine krystallographische Untersuchung unserer Präparate vorzunehmen und hat uns vorläufig darüber das Folgende mitgetheilt :

„Aurin, aus einem Gemische von Alkohol und Essigsäure krystallisirt, bildet dunkelrothe Krystalle, die ziemlich dick im Verhältnifs zur Länge sind. Krystallsystem rhombisch. Beobachtete Formen : 100, 010, 111; Form 001 wurde nicht beobachtet.

$$\begin{aligned}\sqrt{00,} &= 37^{\circ}38' \\ \sqrt{00,,} &= 91^{\circ}20' \\ \text{Verhältnifs der Axen :} \\ 1 &: 0,5640 : 4719.\end{aligned}$$



Fläche b ist unregelmäfsig ausgebildet mit muschlichem Bruch und zeigt lebhaft stahlblauen Glanz. Die Ebene der optischen Axen konnte nicht ganz sicher bestimmt werden; sie scheint senkrecht auf 100 und 010 und folglich parallel mit 001 zu sein.

„Das aus reiner Essigsäure krystallisirte Aurin zeigt dieselben Formen, aber die Krystalle sind dünner im Verhältnifs zur Länge.“

Wie schon erwähnt, eignet sich das aus Essigsäure krystallisirte Aurin nicht zur Analyse; selbst wenn es längere Zeit bei 220° getrocknet worden ist, riecht es beim Schmelzen noch nach Essigsäure, wobei aber auch zugleich ein schwacher Phenolgeruch auftritt, als Zeichen der anfangenden Zersetzung. Zwei Analysen eines Präparats, welches fünfmal aus Essigsäure umkrystallisirt und zwei Tage lang auf 200° erhitzt worden war, ergaben :

C 77,87 und 77,95 und H 5,04 und 5,09.

Es wurde nun einmal aus Alkohol umkrystallisirt und gab nun Resultate (Analyse 4), welche übereinstimmen mit denen, welche bei den Analysen der wiederholt aus Alkohol krystallisirten Verbindung erhalten wurden (Nr. 1, 2 und 3), sowie der gut ausgebildeten Krystalle, welche durch freiwillige Verdunstung aus einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol entstanden waren (Nr. 5).

Da das Aurin beim Erhitzen viel schwer verbrennliche Kohle hinterläßt, so wurden alle Verbrennungen im Sauerstoffstrome beendigt :

	Substanz	CO ₂	H ₂ O		
	1. 0,3620	1,0590	0,1710		
	2. 0,3465	1,0095	0,1665		
	3. 0,3270	0,9510	0,1485		
	4. 0,2970	0,8715	0,1365		
	5. 0,2135	0,6270	0,0980		
	1.	2.	3.	4.	5.
C	79,78	79,45	79,32	80,03	80,09
H	5,24	5,34	5,04	5,10	5,10.

Nimmt man das Mittel aus diesen Zahlen, so berechnet sich als wahrscheinlichste Formel $C_{21}H_{16}O_3$, während die Formel $C_{20}H_{14}O_3$, welche wir in unserer zweiten vorläufigen Mittheilung angenommen haben, mit dem Resultate der Analysen weniger gut stimmt :

	Berechnet für		Im Mittel gefunden
	$C_{21}H_{16}O_3$	$C_{20}H_{14}O_3$	
C	79,75	79,47	79,73
H	5,06	4,63	5,16
O	15,19	15,90	—
	100,00	100,00.	

Aus Gründen, welche wir weiter unten anführen werden, scheint uns jedoch die zweite Formel mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Leider sind die verschiedenen Verbindungen und Derivate des Aurins, welche nachstehend be-

schrieben werden, nicht zur genauen Feststellung des Moleculargewichtes geeignet. Wir führen daher immer die für beide Formeln berechnete Zusammensetzung auf.

Aurin und Schwefeldioxyd. Leitet man Schwefeldioxyd in eine heisse, gesättigte, weingeistige Lösung von Aurin, so nimmt die dunkel gelbrothe Flüssigkeit eine hellere Farbe an, und beim Erkalten scheidet sich eine wasserhaltige Verbindung von Aurin mit Schwefeldioxyd aus. Dieselbe bildet entweder ziegelrothe Krystallkrusten oder granatrothe körnige Krystalle mit mehr oder weniger lebhaftem grünem Metallglanz. Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung enthält keinen Weingeist und kann auf 100° erhitzt werden ohne Veränderung zu erleiden; bei einer höheren Temperatur aber tritt Zersetzung ein, unter Entweichen von Schwefeldioxyd und Wasser. Die Bestimmung des Aurins und Schwefeldioxyds in dieser Verbindung ergab die folgenden Resultate :

1. Ziegelrothe Krystallkrusten bei 100° getrocknet; 0,6516 wurden mit Salpeter und Soda verpufft und gaben 0,2075 BaSO_4 .
2. Granatrothe Krystalle mit schwach grünem Metallglanz über Schwefelsäure getrocknet; 0,4368 mit Salpeter und Soda geschmolzen gaben 0,1365 BaSO_4 .
3. Lebhaft grün glänzende Krystalle über Schwefelsäure getrocknet und mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt; 0,2560 gaben 0,0765 BaSO_4 .
4. 0,8175 der granatrothen Krystalle hinterliessen, auf 180° erhitzt, 0,6460 Aurin.
5. 0,3662 der ziegelrothen Krusten hinterliessen 0,2899 Aurin.
6. 0,3312 desselben Präparats enthielt 0,2620 Aurin.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SO_2	8,75	8,55	8,20	—	—	—
Aurin	—	—	—	79,02	79,16	79,10.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs diese Verbindung auf ein Molecul Schwefeldioxyd zwei Molecule Aurin enthält. Ob das darin enthaltene Wasser chemisch gebunden ist oder wie beim Aurin selbst nur hartnäckig anhaftet, ist nicht zu

entscheiden; nimmt man das Erstere an, so lassen sich folgende Formeln aufstellen:

Berechnet für		Gefunden	
$2(C_{21}H_{16}O_8)SO_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$		$2(C_{20}H_{14}O_8)SO_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$	
Aurin		im Mittel	
79,49	78,74	79,09	
SO ₂	8,34	8,50	
H ₂ O	12,92	12,41	
100,00	100,00	100,00.	

Aurin-Kaliumbisulfit. Diese Verbindung erhält man, wenn man zu einer heifsgesättigten weingeistigen Lösung von Aurin so lange eine Lösung von Kaliumbisulfit hinzufügt, bis die gelbrothe Farbe verschwunden ist; es scheidet sich ein zartes kreideweifses Pulver aus, dessen Menge beim Stehen noch zunimmt. Unter dem Mikroskop erscheint es ganz gleichartig, aus kleinen rechtwinkeligen Täfelchen bestehend. In Wasser ist die Verbindung leichter löslich, als in Weingeist und sie läßt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren; wird aber die Lösung gekocht, so tritt Zersetzung ein und Aurin scheidet sich ab. Durch Säuren und Alkalien wird die Verbindung leicht zersetzt und sie färbt sich daher an der Luft leicht roth oder gelb:

1. 1,1350 gaben 0,2340 K₂SO₄.
2. 0,8800 gaben 0,1770 K₂SO₄.
3. 0,4930 gaben 0,2750 BaSO₄.
4. 0,7005 gaben 0,3705 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden					
$C_{21}H_{16}O_8 + KHSO_3$		$C_{20}H_{14}O_8 + KHSO_3$		1.	2.	3.	4.
K	8,95	9,26	9,25	9,02	—	—	—
S	7,34	7,58	—	—	7,64	7,26.	—

Aurin-Ammoniumbisulfit wird auf analoge Weise wie die Kaliumverbindung erhalten und hat mit ihr die größte Aehnlichkeit. Zur Analyse wurde die Verbindung mit verdünnter Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand auf 180° erhitzt, der gebildete Salmiak mit wenig kaltem Wasser

ausgewaschen und das zurückgebliebene Aurin bei 180° getrocknet und gewogen.

1. 0,7565 gaben 0,5625 Aurin und 0,1800 Platin.

2. 0,5275 gaben 0,3030 $\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_8 + (\text{NH}_4)\text{HSO}_5$	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8 + (\text{NH}_4)\text{HSO}_5$	1.	2.
Aurin 76,14	75,31	74,36	—
NH_3 4,09	4,24	4,09	4,37.

Der kleine Verlust an Aurin erklärt sich dadurch, daß es in kaltem Wasser nicht unlöslich ist.

Aurin-Natriumbisulfit hat genau dasselbe Aussehen wie die zwei vorhergehenden Verbindungen *).

1,5695 gaben 1,1570 Aurin und 0,2470 NaCl .

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_8 + \text{NaHSO}_5$	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8 + \text{NaHSO}_5$	
Aurin 75,24	74,38	73,72
Na 5,48	5,66	6,19.

Leukaurin. Kolbe und Schmitt fanden, daß ihr rother Farbstoff bei Behandlung mit Eisenfeile und Essigsäure in eine farblose Verbindung übergeht, deren alkalische Lösung an der Luft allmähig und auf Zusatz von Kaliumferricyanid sofort wieder intensiv roth wird. Eben so wird die alkalische Lösung des Farbstoffs durch Natriumamalgam entfärbt, gewinnt aber später an der Luft die frühere rothe Farbe wieder.

*) Als wir diese Verbindung zuerst darstellten, arbeiteten wir mit einer verdünnten Lösung, welche einen Ueberschuß von Natriumbisulfit enthielt. Beim Stehen schieden sich daraus lange durchsichtige Prismen ab, welche wir zuerst für die neue Verbindung hielten; die nähere Untersuchung zeigte aber, daß sie nur durch Mutterlauge verunreinigtes Natriumbisulfit waren. Beim Concentriren der Mutterlauge schieden sich seideglänzende, in Büscheln verwachsene Nadeln aus, durchtränkt mit einer syrupdicken Mutterlauge, von der sie sich nicht gänzlich befreien ließen. Aus der Analyse ergab sich als wahrscheinlich, daß dieselben auf ein Molecul Aurin zwei Molecule Natriumbisulfit und außerdem noch Krystallwasser enthielten.

Wir stellten das Leukaurin dar theils durch Erhitzen einer alkalischen Lösung von Aurin mit Zinkstaub, theils dadurch, daß wir eine essigsaure oder alkoholische mit Essigsäure versetzte Lösung mit Zinkstaub behandelten. Auf Zusatz von Salzsäure zu der so erhaltenen alkalischen Lösung, oder indem man die zwei letzteren Lösungen mit Wasser verdünnt, fällt Leukaurin als krystallinischer Niederschlag aus, und aus den Mutterlaugen scheidet sich beim Stehen noch eine kleine Menge in Nadeln ab. Das reine Leukaurin ist vollkommen farblos, nimmt aber beim Umkrystallisiren leicht eine gelbliche Farbe an. Es ist leicht in Alkohol und Essigsäure, aber nur wenig in Wasser löslich. Aus der weingeistigen Lösung scheidet es sich in undeutlich ausgebildeten, sehr spröden und zerbrechlichen Prismen aus, und aus Essigsäure krystallisirt es in derben, ziemlich harten Prismen, welche nur an einem Ende ausgebildet sind und Neigung zur Zwillingsbildung zeigen. Es kann auf 130° erhitzt werden ohne zu schmelzen, färbt sich aber röthlich und wenn stärker erhitzt erweicht es allmählig und wird dunkler roth. Die alkalische Lösung verhält sich an der Luft wie die Kolbe-Schmitt'sche Verbindung und wird, wie die letztere, durch Zusatz von Kaliumferricyanid tief roth, enthält aber dann kein Aurin, sondern wahrscheinlich ein Oxydationsproduct desselben, welches mit Säuren aus der Lösung gefällt in Alkohol und Essigsäure fast unlöslich ist. Bei der Analyse des Leukaurins wurden folgende Resultate erhalten :

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
1.	0,3168	0,9150	0,1660
2.	0,3471	1,0080	0,1850
3.	0,2970	0,8580	0,1630
4.	0,2375	0,6842	0,1285
5.	0,2427	0,7020	0,1270.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	78,77	79,20	78,78	78,56	78,89
H	5,85	5,92	6,09	6,00	5,81.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{21}H_{18}O_8$	$C_{20}H_{16}O_8$	im Mittel
C	79,25	78,94	78,84
H	5,66	5,26	5,93
O	15,09	15,80	—
	100,00.	100,00.	

Das Leukaurin enthält drei Hydroxyle, deren Wasserstoff leicht durch Säureradicalc ersetzt werden kann.

Triacetyl-Leukaurin bildet sich, wenn man Leukaurin mit einem Ueberschufs von Acetylchlorid erhitzt. Es wird sehr leicht durch Alkalien zersetzt und beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich in eine harzartige Masse. Um das Rohproduct vom überschüssigen Acetylchlorid zu befreien, schüttelt man es daher mit kaltem Wasser tüchtig um und krystallisirt dann die Verbindung wiederholt aus Weingeist. Es ist leicht in Alkohol und Essigsäure löslich und bildet kleine seideglänzende Nadeln.

Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet :

1. 0,3120 gaben 0,8385 CO_2 und 0,1580 H_2O .
2. 0,2925 gaben 0,7875 CO_2 und 0,1545 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{21}H_{15}O_8(C_2H_3O)_3$	$C_{20}H_{13}O_8(C_2H_3O)_3$	1.	2.
C	72,98	72,56	73,29	73,42
H	5,41	5,12	5,62	5,88
O	21,61	22,32	—	—
	100,00.	100,00.		

Tribenzoyl-Leukaurin erhält man durch Erhitzen von Leukaurin mit Benzoylchlorid. Es ist viel beständiger, als die Acetylverbindung und kann mit verdünnten Alkalien erhitzt werden ohne sich zu zersetzen. In Weingeist und Essigsäure ist es nur wenig löslich, leicht aber in Benzol, aus dem es

sich in durchsichtigen Krystallen abscheidet, welche an der Luft bald trübe werden und beim Erhitzen zu einem weissen Pulver zerfallen, also eine Verbindung von Tribenzoyl-leukaurin mit Benzol sind. Die zur Analyse verwandte Substanz war längere Zeit bei 180° getrocknet worden; die Verbindung verträgt selbst eine höhere Temperatur ohne Veränderung zu erleiden :

1. 0,2195 gaben 0,6465 CO₂ und 0,0965 H₂O.

2. 0,2290 gaben 0,6735 CO₂ und 0,1035 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₂₁ H ₁₅ O ₈ (C ₇ H ₅ O) ₃	C ₂₀ H ₁₃ O ₈ (C ₇ H ₅ O) ₃	1.	2.
C	80,00	79,87	80,32	80,21
H	4,76	4,55	4,88	5,02
O	15,24	15,58	—	—
	100,00.	100,00.		

Wenn auch die Ergebnisse unserer Untersuchung bis jetzt nicht sicher über die Formel des Aurins entscheiden, so geht doch daraus hervor, dafs das Fresenius'sche Corallin ein vom Aurin verschiedener Körper ist.

Corallin schmilzt schon bei 156° und seine Krystalle sind Combinationen rhombischer Prismen, an denen manchmal ein Doma auftritt, während Aurin noch nicht bei 220° schmilzt und Combinationen einer rhombischen Pyramide mit einem Doma bildet, deren Axenverhältnifs ganz verschieden von denen des Corallins sind.

Es schien uns geboten, wo möglich die Ursache dieser Verschiedenheit aufzufinden, und wir stellten daher das Aurin aus chemisch reinem Phenol dar, welches uns die Herren C. Lowe und Comp. freundlichst zur Verfügung stellten. Dasselbe siedete constant bis zum letzten Tropfen bei 184° und schmolz bei 42°. Einige vorläufige Versuche zeigten, dafs die Bildung des Farbstoffs schon, wenn auch langsam, bei 100 bis 110° stattfindet. Wir zogen deshalb vor, diese Tem-

peratur nicht zu überschreiten, um womöglich die Bildung von Nebenproducten zu vermeiden. Es ist dies uns auch vollständig gelungen. Nach 4 bis 5 tägigem Erhitzen hatte sich eine genügende Menge von Farbstoff gebildet. Derselbe wurde mit Wasser ausgefällt und damit gekocht, um freies Phenol zu entfernen; die Anfangs harzartige Masse nahm nach dem Erkalten schon einen krystallinischen Bruch an; um sie vom Phenol vollständig zu befreien, wurde sie in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der so erhaltene krystallinische Niederschlag war der reine Farbstoff; denn beim Verdampfen der weingeistigen Lösung schied er sich vollständig in deutlichen, prachtvoll glänzenden chromrothen Nadeln aus, welche bis über 220° erhitzt werden können ohne zu schmelzen. Herr Lewis hat ebenfalls die Krystallform bestimmt und theilt uns darüber mit: „Die Untersuchung des Aurins aus reinem Phenol gab dieselben Resultate wie das früher untersuchte; nur war die stahlblaue Farbe der Fläche 010 nicht bemerkbar; die Krystalle waren sehr klein.“

Merkwürdig ist, daß das aus reinem Phenol dargestellte Aurin nicht so hartnäckig Wasser zurückhält, wie das aus dem käuflichen Product abgeschiedene; das über Schwefelsäure getrocknete Präparat erlitt nicht den geringsten Gewichtsverlust, als es auf 200° erhitzt wurde. Einmal erhielten wir aus verdünntem Weingeist schön grün schillernde Nadeln, welche bei 100° getrocknet zu einem rothen Pulver zerfielen, also jedenfalls Krystallwassr enthielten. Leider ist es uns nicht gelungen, dieselben wieder zu erhalten.

Die Analysen der bei 200° getrockneten Verbindung gaben folgende Resultate:

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
1.	0,2657	0,7755	0,1280
2.	0,5260	1,5280	0,2350
3.	0,3268	0,9525	0,1470
4.	0,2980	0,8645	0,1385.

	1.	2.	3.	4.
C	79,60	79,22	79,49	79,12
H	5,09	4,94	5,00	5,16.

Dem aus reinem Phenol dargestellten Aurin kommt daher die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ zu, welche verlangt :

	Im Mittel gefunden	
C	79,47	79,38
H	4,63	5,05
O	15,90	—
	<hr/> 100,00.	

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die essigsaure Lösung wurde es in Leukaurin verwandelt, das aus Weingeist in glänzend weissen Nadeln krystallisirte, die über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurden.

	Substanz	CO ₂	H ₂ O
1.	0,2340	0,6725	0,1220
2.	0,3058	0,8773	0,1575
3.	0,2210	0,6373	0,1165.
	1.	2.	3.
C	78,38	78,24	78,64
H	5,80	5,72	5,85.

Wie die folgende Berechnung zeigt stimmen diese Zahlen viel besser mit der Formel $C_{20}H_{18}O_3$ überein als mit $C_{20}H_{16}O_3$; dennoch scheint uns die letztere wahrscheinlicher zu sein, da alle diese Körper so hartnäckig Wasser zurückhalten, und um die bei höherer Temperatur leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet wurde.

	Berechnet für		Im Mittel gefunden
	$C_{20}H_{16}O_3$	$C_{20}H_{18}O_3$	
C	78,94	78,43	78,42
H	5,26	5,88	5,79
O	15,80	15,69	—
	<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.	

Das aus reinem Phenol dargestellte Aurin ist demnach, wenn auch nicht identisch mit dem aus dem Handelsproduct dargestellten Farbstoff, demselben jedenfalls sehr nahe stehend und verschieden von Fresenius' Corallin. Wir können uns diefs nur dadurch erklären, daß Fresenius bei der Darstellung seines Farbstoffs, wie es auch Kolbe und Schmitt thaten, auf 140 bis 150° erhitzte, während unsere Verbindung sich bei einer nicht über 110° liegenden Temperatur gebildet hatte.

Da wir bei Darstellung des Aurins aus reinem Phenol keine Nebenproducte beobachtet haben, so erklärt sich seine Bildung aus der folgenden Gleichung :



Da das Phenol, welches zu der Fabrikation des Handelsproducts dient stets eine gewisse, wenn auch nur geringe Menge von Cresol enthält, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß das letztere an der Reaction Theil nimmt und die Bildung des Farbstoffs nach folgender Gleichung vor sich geht :



Zur weiteren Entscheidung dieser Frage haben wir die folgenden Versuche angestellt.

Aus dem Handelsproduct dargestelltes Aurin wurde innig mit Zinkstaub gemischt, das Gemenge in einer Verbrennungsröhre allmähig erhitzt und die Zersetzungsproducte über eine lange Schicht von erhitztem Zinkstaub geleitet. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen war nur eine geringe; die Hauptmenge siedete bei 82 bis 85° und bestand aus Benzol; der Siedepunkt stieg nun rasch über 200° und dann allmähig auf 300°. Die geringe Menge der zwischen 85° und 200° siedenden Fraction liefs sich weiter in Benzol und über 200° siedende Körper zerlegen und demnach war kein Toluol vorhanden. Was die hoch siedenden Kohlenwasserstoffe anbelangt,

so sind dieselben Gemische von festen und flüssigen Körpern; die nähere Untersuchung werden wir vornehmen, sobald wir uns mehr Material verschafft haben.

Unterwirft man das aus dem Handelsproduct dargestellte Aurin in einer Verbrennungsröhre einer sorgfältig geleiteten trockenen Destillation, so destillirt ein röthlich gefärbtes Oel über und poröse Kohle bleibt zurück. Das Destillat löst sich mit Ausnahme einer sehr kleinen Menge eines festen Körpers, welcher wie Diphenyl riecht, in Kalilauge auf. Aus dieser Lösung wurde es durch Salzsäure wieder abgeschieden über Chlorcalcium getrocknet und destillirt; es ging vollständig bei 184° über und erstarrte beim Erkalten zu einer Masse von spiefsigen Krystallen; folglich bildet sich bei trockener Destillation des Aurins nur Phenol, aber keine Spur von Cresol, dessen Auftreten man hätte erwarten sollen, wenn es wirklich Antheil an der Bildung des Farbstoffs nähme.

Wir glauben daher vorläufig annehmen zu dürfen, daß das von uns untersuchte Aurin identisch ist mit dem aus reinem Phenol dargestellten Körper. Es ist bekannt, wie leicht man sich über die Reinheit auch schön krystallisirter Farbstoffe täuschen kann, worauf vor Kurzem Wichelhaus in einer schönen Untersuchung über die Oxydation des Phenols wieder aufmerksam gemacht hat *). Wir hoffen durch unsere weiteren Untersuchungen diesen Punkt bald aufklären zu können.

Erhitzt man Aurin mit wässerigem Ammoniak auf 140 bis 150°, so bildet sich ein neuer Farbstoff, welcher auf Wolle und Seide einen rötheren Ton erzeugt, als Aurin und der im Handel den Namen „rothes Corallin“ oder „Päonin“ führt. Wir haben uns mit diesem Körper auch beschäftigt, unsere

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 248 und 846.

Untersuchung ist aber noch nicht zu einem Abschlusse gelangt; wie es scheint liegen hier auch Gemische vor.

Ein anderes Derivat des Aurins ist das „Azurin“ oder „Azulin“, ein blauer Farbstoff, welcher sich beim Erhitzen von Aurin mit Anilin bildet. Die Untersuchung dieses Körpers haben wir ebenfalls angefangen und können darüber Folgendes mittheilen.

Erhitzt man Aurin mit Anilin unter Zusatz von etwas Eisessig zum gelinden Sieden, so nimmt die Flüssigkeit bald eine prächtig blaue Farbe an. Kocht man nun das Product mit verdünnter Salzsäure aus, um den Ueberschuß von Anilin zu entfernen, so bleibt ein blauer harzartiger Körper zurück, der ein Gemisch verschiedener Verbindungen ist, welche theils in Essigsäure und Weingeist löslich, theils darin unlöslich sind.

Wird dasselbe Gemisch im Wasserbade erhitzt, so entsteht ebenfalls nach 16 bis 20 Stunden eine schön blaue Lösung; aber auch hier liegt keine einheitliche Verbindung vor, sondern ein Gemenge, welches man leicht in drei Bestandtheile zerlegen kann. Ein Theil löst sich in Natronlauge mit purpurrother Farbe auf und fällt auf Zusatz einer Säure in blauen Flocken aus, die sich in Weingeist und Essigsäure mit blauer Farbe lösen. Der in Alkalien unlösliche Theil ist ebenfalls in Essigsäure und Weingeist mit blauer Farbe löslich, aber nur theilweise in Aether mit dunkelrother Farbe; beim Verdampfen dieser Lösung bleibt ein blauer harzartiger Körper zurück.

Da wir keine dieser Substanzen bis jetzt deutlich krySTALLISIRT erhalten konnten, so haben wir sie nicht analysirt, und behalten uns vor, in einer zweiten Mittheilung Näheres über Päonin und Azulin zu berichten.

Manchester, Ende December 1872.

Ueber Isuretin, eine dem Harnstoff isomere Base*);

von *W. Lossen* und *P. Schifferdecker*.

(Eingelaufen den 8. Februar 1873.)

Wie der Eine von uns bereits früher **) mitgetheilt hat, erhält man durch Vereinigung von Hydroxylamin mit Blausäure nicht cyanwasserstoffsäures Hydroxylamin, sondern eine diesem noch hypothetischen Salze isomere Base, die selbstverständlich auch dem cyansauren Ammoniak und dem Harnstoff isomer ist :



Wir nennen diese Base *Isuretin*.

Darstellung und Eigenschaften des Isuretins.

Eine alkoholische Hydroxylaminlösung, erhalten durch Zerlegung des Hydroxylaminnitrats mit alkoholischer Kalilauge, versetzt man mit der erforderlichen Menge starker Blausäure, läßt 48 Stunden lang stehen und engt dann bei etwa 40° ein. Beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung schießt das Isuretin in grossen Krystallen an, die durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol leicht zu reinigen sind.

Bei einer Darstellung wurden aus 190 Grm. Hydroxylaminnitrat etwa 60 Grm. Isuretin erhalten, also die Hälfte der berechneten Menge. Weit ungünstiger war die Ausbeute bei einer zweiten, zuletzt ausgeführten Darstellung; bei derselben beobachteten wir nach dem Zusatz der Blausäure zu der alkoholischen Hydroxylaminlösung eine allmälige, nicht unerhebliche

*) Eine vorläufige Notiz erschien Zeitschrift für Chemie 1871, 594.

) Diese Annalen, Suppl. **6, 234.

Temperaturerhöhung; ungewiss darüber, ob diese der Isuretinbildung förderlich oder schädlich sein werde, ließen wir die Flüssigkeit sich bis auf etwa 50° erwärmen und kühlten dann erst, als eine beginnende schwache Gasentwicklung eine Zersetzung andeutete, durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser ab. Wie bereits bemerkt wurde, war die Ausbeute an Isuretin unter diesen Umständen nicht günstig, auch fanden sich in den letzten Mutterlaugen grössere Mengen der Zersetzungsproducte des Isuretins vor. Es scheint also geboten, zunächst für Abkühlung der mit Blausäure vermischten Hydroxylaminlösung zu sorgen.

Die Analysen des Isuretins ergaben :

1. 0,2081 Grm. gaben 0,1558 Kohlensäure und 0,1273 Wasser.
0,2438 Grm. gaben 97 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 9°,5
und 746 MM. Druck.
2. 0,2261 Grm. gaben 0,1688 Kohlensäure und 0,1381 Wasser.

	Berechnet für N_2CH_4O		Gefunden	
			1.	2.
2 N	28	46,67	46,85	—
1 C	12	20,00	20,42	20,36
4 H	4	6,66	6,79	6,79
1 O	16	26,67	—	—
	60	100,00.		

Das Isuretin krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter Lösungen theils in grossen rhombischen Krystallen, theils in Prismen, die dem Harnstoff bisweilen täuschend ähnlich sehen. Mein College, Herr Dr. C. Klein, hatte die Güte, Krystalle, die bei freiwilligem Verdunsten der Lösung gebildet waren, einer genaueren krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, deren Ergebnisse bereits in diesen Annalen **166**, 199 mitgetheilt sind. Das Isuretin löst sich leicht in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in warmem absolutem Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol, schmilzt bei 104 bis 105° unter theilweiser Zersetzung, die bei weiterem Erhitzen stür-

misch wird. Aber auch schon bei andauerndem Erwärmen auf Wasserbadtemperatur wird die trockene Base allmählig flüssig und unterliegt darauf einer sehr lebhaften Zersetzung. — Die Lösungen reagiren stark alkalisch; sie geben mit Kupfersulfat einen schmutzig grünen, mit Bleinitrat einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen Anfangs voluminösen und gelblich-weissen, später dichter und dunkelgelb werdenden Niederschlag. Mit Silberlösung entsteht keine Fällung, beim Erwärmen aber wird reducirtes Silber ausgeschieden; mit Eisenchlorid entsteht eine dunkel braunrothe bis braune Färbung, die durch Salzsäure wieder verschwindet. In concentrirter Salpetersäure löst das Isuretin sich leicht auf; nach kurzer Zeit tritt aber eine, bei concentrirten Lösungen sehr stürmische Zersetzung ein, indem sich Gase und rothe salpetrige Dämpfe entwickeln.

Salze des Isuretins.

Die Isuretinsalze wurden durch Vereinigung der Base mit den entsprechenden Säuren dargestellt. Dabei ist jede Erwärmung zu vermeiden, die Lösungen müssen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur überlassen werden, und selbst dann krystallisiren oft nur zuerst Krystalle des betreffenden Isuretinsalzes, später dagegen Umsetzungsproducte desselben.

Salzsaures Isuretin, $N_2CH_4O \cdot HCl$, krystallisirt in rhombischen Tafeln, die an feuchter Luft ausserordentlich leicht zerfließen, löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, wird aus letzterer Lösung durch Aetherzusatz krystallinisch gefällt; schmilzt schon bei etwa 60° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

1. 0,6306 Grm. gaben 0,9303 Chlorsilber.

2. 0,4903 Grm. gaben 0,7253 Chlorsilber.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{N}_2\text{CH}_4\text{O} \cdot \text{HCl}$		1.	2.
Cl	36,79	36,49	36,59.

Schwefelsaures Isuretin, $(\text{N}_2\text{CH}_4\text{O})_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$, krystallisirt in Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, wird aus dieser Lösung durch Alkoholzusatz gefällt.

0,4325 Grm. gaben 0,4804 Baryumsulfat.

Berechnet für		Gefunden
$(\text{N}_2\text{CH}_4\text{O})_2\text{SO}_4\text{H}_2$		
S	14,68	15,25.

Saures oxalsaures Isuretin, $\text{N}_2\text{CH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösungen in flachen, stumpf zugespitzten Prismen; ist in Wasser ziemlich schwer löslich, so dafs es sich bald in feinen Nadeln ausscheidet, wenn man mäßig concentrirte Lösungen von Isuretin und Oxalsäure in dem zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Verhältnifs zusammengiefst; löst sich sehr wenig in Alkohol.

0,2355 Grm. gaben 0,2088 Kohlensäure und 0,0869 Wasser.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{N}_2\text{CH}_4\text{O} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$		
2 N	28	18,67	—
3 C	36	24,00	24,18
6 H	6	4,00	4,10
5 O	80	53,33	—
	<hr/> 150	<hr/> 100,00.	

Ein *neutrales Oxalat* scheint ebenfalls zu existiren, doch haben wir dasselbe nicht in reinem Zustand erhalten. Oxalsäure und Isuretin können im Verhältnifs von 1 Mol. Säure auf 2 Mol. Basis in einer weit geringeren Menge von Wasser aufgelöst werden, als im Verhältnifs von 1 Mol. Säure auf 1 Mol. Basis; das neutrale Oxalat ist also leichter löslich als das saure. Beim Verdunsten dieser Lösung erhielten wir mehrmals nur Umsetzungsproducte des Isuretins, in anderen Fällen dagegen büschel- oder sternförmig vereinigte haarfeine Nadeln. Ein solches Salz, mit etwas Alkohol ausgekocht,

zeigte einen Oxalsäuregehalt, der zwischen dem Gehalt des neutralen und des sauren Salzes in der Mitte lag.

0,3554 Grm. gaben nach Fällung mit Chlorcalcium und Glühen des Calciumoxalats 0,1092 Aetzkalk, entsprechend 49,38 pC. Oxalsäure. Für das neutrale Oxalat berechnen sich 42,86 pC., für das saure 60 pC. Oxalsäure.

Aus der Auflösung des nicht mit Alkohol ausgekochten Salzes in wenig Wasser wurden durch Alkoholzusatz hübsche Prismen gefällt, welche beinahe reines saures Salz waren.

0,2272 Grm. gaben 0,0809 Aetzkalk, entsprechend 57,23 pC. Oxalsäure.

Pikrinsaures Isuretin, $N_2CH_4O \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$, bildet gelbe, bläulich reflectirende Prismen, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen.

0,2965 Grm. gaben 0,3195 Kohlensäure und 0,0675 Wasser.

	Berechnet für $N_2CH_4O \cdot C_6H_3(NO_2)_3O$		Gefunden
5 N	70	24,22	—
7 C	84	29,07	29,39
7 H	7	2,42	2,53
8 O	128	44,29	—
	289	100,00.	

Beim Zusatz von Sublimatlösung zu Isuretinlösung entsteht ein hellgelber flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit dichter und dunkelgelb wird. Dieser Körper, der beim Erhitzen in trockenem Zustand leicht verpufft, ist eine den Mercuramidverbindungen entsprechende Isuretinverbindung von der Zusammensetzung $N_2CH_2O \cdot Hg_2Cl_2$.

0,2674 Grm. gaben 0,0216 Kohlensäure und 0,017 Wasser.

0,5 Grm. gaben 0,4337 Schwefelquecksilber.

0,5 Grm. gaben 0,2773 Chlorsilber.

	Berechnet für $N_2CH_2O \cdot Hg_2Cl_2$		Gefunden
2 N	28	5,30	—
1 C	12	2,27	2,20
2 H	2	0,38	0,71
1 O	16	3,02	—
2 Hg	400	75,61	74,78
2 Cl	71	13,42	13,72
	529	100,00.	

Dem gefundenen Wasserstoffgehalt nach könnte man diesen Körper auch für eine Verbindung von Isuretin mit Halbochlorquecksilber $\text{N}_2\text{OH}_4\text{O} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ halten, für welche sich 0,74 pC. Wasserstoff berechnen. Allein das Verhalten des Körpers widerspricht dieser Annahme; derselbe löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und schwärzt sich nicht mit Ammoniak. Der etwas zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt erklärt sich ohnehin leicht aus dem Quecksilbergehalt der Verbindung.

Die Zersetzung der Isuretinsalze durch Erhitzen oder durch concentrirte Salpetersäure zeigt ähnliche Erscheinungen wie diejenige der freien Base, ist aber weniger stürmisch.

Zersetzung des Isuretins durch Hitze.

Isuretin wurde in kleinen Portionen in ein Gefäß eingetragen, welches in ein auf 140° erhitztes Oelbad eingesetzt war. Es erfolgt jedesmal nach kurzer Zeit eine stürmische Zersetzung. Wie ein besonderer Versuch lehrte, werden dabei permanente Gase nur in sehr untergeordneten Mengen gebildet; sehr reichlich sublimirt kohlen-saures Ammoniak als Rückstand bleibt eine gelblilche amorphe Substanz, die wir mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit viel Wasser ausgekocht haben. Es lösen sich nur sehr geringe Mengen auf, die beim Erkalten als amorpher gelblicher Niederschlag wieder abgeschieden werden. Letzterer gleicht der gefällten Thonerde, schwindet beim Trocknen außerordentlich zusammen und bildet dann eine leicht zerreibliche gelbliche Masse. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz führt zur Formel des Ammelids.

0,1764 Grm. gaben 0,1809 Kohlensäure und 0,060 Wasser.

0,1512 Grm. gaben 62 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei $7^\circ,3$ und 756,5 MM. Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$N_9C_6H_9O_3$		
9 N	126	49,41	49,43
6 C	72	28,24	27,97
9 H	9	3,53	3,78
3 O	48	18,82	—
	255	100,00.	

Auch die wenig charakteristischen Eigenschaften des erhaltenen Körpers stimmen, soweit wir sie untersuchen konnten, mit denjenigen des Ammelids überein; er löst sich in Natronlauge und in Salzsäure, und wird aus letzterer Lösung durch Kaliumcarbonat wieder gefällt. Da zur Auflösung von 0,1 Grm. Substanz 1 bis 2 Liter kochendes Wasser erfordert werden, so widerspricht diese Löslichkeit wohl nicht der Angabe Liebig's, daß das Ammelid unlöslich ist. — Der von kochendem Wasser nicht gelöste Rückstand hat wesentlich ebenfalls die Zusammensetzung des Ammelids; den Stickstoffgehalt fanden wir etwas höher. Bei längerem Kochen dieses Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure erhielten wir Cyanursäure, welche mittelst der von Hofmann*) angegebenen Reaction erkannt wurde.

Auf die Bildung des Ammelids aus Isuretin werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Als die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche beinahe vollendet waren, haben wir die Beobachtung gemacht, daß das trockene Isuretin nicht bis auf 140° erhitzt zu werden braucht, um sich zu zersetzen. Wenn man dasselbe längere Zeit auf 100° erhitzt, so wird es allmählig flüssig und erliegt darauf einer ebenfalls sehr stürmischen Zersetzung. Eine nähere Untersuchung der entstehenden Producte, die voraussichtlich Zwischenproducte zwischen Isuretin und Ammelid

*) Berichts der deutschen chemischen Gesellschaft 2, 769.

sein werden, konnten wir aus Mangel an Material augenblicklich noch nicht ausführen.

Zersetzung des Isuretins durch verdünnte Säuren.

Wie schön oben bemerkt wurde, zersetzen die in Lösung befindlichen Isuretinsalze sich sehr leicht, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur. Um den Einfluss von Säuren kennen zu lernen, wurde Isuretin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und die entweichenden Dämpfe condensirt. Das stark saure Destillat zeigte die Reactionen der *Ameisensäure*; ein aus demselben gewonnenes Baryumsalz erwies sich sowohl durch seine Eigenschaften, als durch die Analyse als ameisensaures Baryum.

0,6753 Grm. gaben 0,5839 Baryumcarbonat.

Berechnet für		
	$(\text{CHO}_2)_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba.	60,35	60,18.

Die nach dem Abdestilliren der Ameisensäure rückständige schwefelsaure Lösung enthält *Ammoniak-* und *Hydroxylamin-*salz. Zu deren Nachweis wurden die Sulfate durch die erforderliche Menge von Chlorbaryum in Hydrochlorate verwandelt, letztere in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid versetzt. Der entstehende Niederschlag war Platinsalmiak.

0,2516 Grm. gaben 0,111 Platin.

Berechnet		Gefunden
Pt	44,17	44,12.

Aus dem Filtrat vom Platinsalmiak konnte leicht Hydroxylaminchlorhydrat erhalten werden.

0,1284 Grm. gaben 0,266 Chlorsilber.

Berechnet für		Gefunden
	$\text{NH}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	
Cl	51,08	51,25.

Das Isuretin zersetzt sich also unter dem Einfluss von verdünnten Säuren in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxyl-

amin. Diese Zersetzung ist eine Wechselwirkung von 1 Mol. Isuretin und 1 Mol. Wasser :



Wird eine wässrige Lösung von Isuretin mit Benzoylchlorid geschüttelt, so scheidet sich alsbald ein schwerlöslicher Körper aus, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Prismen erhalten wird. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der von dem Einen von uns beschriebenen Dibenzhydroxamsäure *).

0,1641 Grm. gaben 0,420 Kohlensäure und 0,0714 Wasser.

	Berechnet für $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$		Gefunden
1 N	14	5,81	—
14 C	168	69,71	69,80
11 H	11	4,56	4,83
3 O	48	19,92	—
	241	100,00.	

Auch die Eigenschaften stimmten mit denen der Dibenzhydroxamsäure überein. — Auch dieser Versuch beweist, mit wie großer Leichtigkeit Hydroxylamin aus dem Isuretin zurückgebildet werden kann; wir führen ihn deshalb hier an, obwohl die Absicht, in welcher wir ihn angestellt hatten, nämlich die Einführung von Benzoyl in das Isuretin, nicht erreicht wurde. Auf trockenes Isuretin wirkt Benzoylchlorid in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen im Wasserbad aber tritt eine höchst stürmische Zersetzung ein.

Zersetzung des Isuretins durch Wasser.

Wird eine wässrige Isuretinlösung in einem zum Sieden gebrachten Wasserbad erhitzt, so tritt eine Zersetzung der Base ein, welche eine ganze Reihe von Umsetzungsproducten

*) Diese Annalen 181, 357.

liefert: Die Natur, oder wenigstens die relative Menge dieser Umsetzungsproducte wechselt aber je nach der Concentration der zersetzten Isuretinlösung. Wir wollen zunächst die Producte beschreiben, die wir bei Zersetzung einer concentrirten Lösung erhalten haben.

Eine Lösung von 1 Theil Isuretin in 1 Theil Wasser wurde im Wasserbad in einem Kolben erhitzt, bis die bald eintretende, lebhafte, aber ruhig verlaufende Gasentwicklung beendet war. Es entwickeln sich Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoff. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich nadelförmige Krystalle aus neben geringen, zur Untersuchung nicht ausreichenden Mengen einer in weissen Wärrchen krystallisirenden Substanz. Die nadelförmigen Krystalle erwiesen sich, nachdem sie durch Umkrystallisiren gereinigt waren, als *Biuret*.

0,2697 Grm. gaben 0,2022 Kohlensäure und 0,1348 Wasser.

0,2327 Grm. gaben 69,9 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 6°,5 und 756,5 MM. Druck.

	Berechnet für $N_2C_3H_5O_2 + H_2O$		Gefunden.
3 N	42	34,71	36,34
2 C	24	19,83	20,45
7 H	7	5,79	5,55
3 O	48	39,67	—
	121	100,00.	

Die gefundenen Werthe weichen von den berechneten erheblich ab, indem der Wasserstoff zu niedrig, Kohlenstoff und Stickstoff zu hoch gefunden sind. Diefs erklärt sich daraus, dafs die analysirte Substanz über Schwefelsäure getrocknet war und dabei bereits einen Theil ihres Krystallwassers verloren hatte.

0,1732 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110° 0,0206 = 11,89 pC.; es berechnen sich 14,88 pC.

Wiedemann*), der Entdecker des Biurets, giebt an, dasselbe verliere sein Krystallwasser bei längerem Liegen in trockener Luft oder beim Erwärmen bis auf 100° . Unser Präparat verlor nach mehrtägigem Liegen über Schwefelsäure kaum mehr an Gewicht, enthielt aber dann noch, wie angegeben, 11,89 pC. Krystallwasser. Ganz in Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung fand Baeyer**) in seinem im Exsiccator getrockneten Isobiuret 11 pC. Krystallwasser; bekanntlich hat A. W. Hofmann***) die Identität des Baeyer'schen Isobiurets mit dem gewöhnlichen Biuret dargethan. — Wir haben noch eine Analyse des bei 110° getrockneten Biurets aus Isuretin gemacht und stellen neben deren Resultate die Werthe, die sich für die wasserfreie Substanz aus der obigen Analyse der wasserhaltigen Substanz mit Zugrundelegung des für dieselbe gefundenen Wassergehaltes von 11,89 pC. berechnen.

1. 0,1398 Grm. gaben 0,1208 Kohlensäure und 0,0637 Wasser.
2. Berechnung aus der letzten Analyse.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$		1.	2.
3 N	42	40,78	—	41,24
2 C	24	23,30	23,57	23,21
5 H	5	4,85	5,06	4,80
2 O	32	31,07	—	—
	103	100,00.		

Das Biuret aus Isuretin hat die Eigenschaften, die Hofmann (a. a. O.) dem Biuret beilegt; es giebt die Reaction mit kalischer Kupferlösung ganz so, wie Hofmann dieselbe beschreibt; es schmilzt bei 186 bis 187° (uncorrigirt); Hofmann fand den Schmelzpunkt 190° , Baeyer für das soge-

*) Poggend. Annalen **74**, 67.

) Diese Annalen **130, 154.

***). Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 262.

nannte Isobiuret 186°; die Angabe Hofmann's, daß das Biuret sich bei oder gleich über seinem Schmelzpunkt zersetzt, konnten wir ebenfalls bestätigen, ebenso die Cyanursäurebildung bei weiterem Erhitzen desselben.

Die Mutterlauge von dem Biuret wurde über Schwefelsäure verdunstet. Es schieden sich noch weitere Mengen von Biuret aus, daneben grofse Krystalle, die sich nach Reinigung durch Umkrystallisiren als *Harnstoff* erwiesen.

0,1792 Grm. gaben 0,1337 Kohlensäure und 0,1088 Wasser.

0,1538 Grm. gaben 60 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 7°,5 und 756,5 MM. Druck.

	Berechnet für $\text{N}_2\text{CH}_4\text{O}$		Gefunden
2 N	28	46,67	46,98
1 C	12	20,00	20,35
4 H	4	6,66	6,75
1 O	16	26,67	—
	60	100,00.	

Der Schmelzpunkt lag bei 130°; nach Wöhler's Methode dargestellter Harnstoff zeigte, unter ganz den nämlichen Bedingungen geschmolzen, den nämlichen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen entstand Cyanursäure, bei Zusatz von Salpetersäure ein Niederschlag, der unter dem Mikroskop genau die Formen des salpetersauren Harnstoffs zeigte.

Die letzten Reste des Biurets und der Harnstoff schieden sich aus einer Mutterlauge aus, welche selbst bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure syrupförmig blieb. Dieselbe wurde von den Krystallen abgesaugt, letztere mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen und dieser Waschalkohol mit der abgesaugten Mutterlauge vereinigt. Da die so erhaltene Lösung Reactionen zeigte, welche auf die Anwesenheit einer organischen Base in derselben deuteten, wurde sie mit einer Lösung von Oxalsäure in absolutem Alkohol versetzt. Dadurch fiel

sofort ein krystallinischer Niederschlag; weitere Mengen von Krystallen wurden beim Verdunsten des Filtrats von dieser ersten Ausscheidung erhalten. Schliesslich blieb wieder eine syrupartige Mutterlauge, die aber durch erneuten Zusatz von Oxalsäure bis auf einen unbedeutenden Rest in krystallinische Oxalate übergeführt werden konnte. Aus den vereinigten Oxalaten konnten durch eine Reihe von Krystallisationen, deren Einzelbeschreibung hier übergangen werden kann, mehrere Salze abgeschieden werden.

Zunächst erhielten wir ein in Alkohol selbst in der Siedehitze kaum lösliches Salz, welches bei 110° getrocknet 82,85 pC. Oxalsäure enthielt, demnach jedenfalls hauptsächlich aus *saurem oxalsaurem Ammoniak* bestand, dessen Oxalsäuregehalt 84,11 pC. beträgt. Die Lösung dieses Salzes entwickelte mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak und gab mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzt einen Niederschlag von nahezu reinem Platinsalmiak (Platingehalt = 43,56 pC.)

Eine etwas leichter in kochendem Alkohol lösliche Portion wurde in sternförmig vereinigten Nadeln erhalten, die aus Wasser umkrystallisirt flache Prismen bildeten. Deren Analyse führt zur Formel des von Strecker *) beschriebenen *oxalsauren Guanidins* **).

0,2024 Grm. gaben 0,1685 Kohlensäure und 0,1047 Wasser.

0,2446 Grm. gaben 54 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei $7^{\circ},4$ und 758,5 MM. Druck.

*) Diese Annalen 118, 159.

**) Es liegt nahe, die nicht völlige Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe auf eine noch anhaftende Verunreinigung des Salzes zu schieben. Bemerkenswerth ist indessen, dass Strecker bei seinem Salz, bei welchem kein Grund zur Annahme einer Verunreinigung vorliegt, etwa eben so hohe Werthe für Kohlenstoff und Stickstoff fand.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{N}_3\text{CH}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
3 N	42	25,15	26,67
3 C	36	21,55	22,70
9 H	9	5,39	5,75
5 O	80	47,91	—
	167	100,00.	

0,1632 Grm. verloren bei 100° 0,0177 Wasser = 10,85 pC.; berechnet 10,78 pC.

0,2189 Grm. gaben 0,0725 Aetzkalk, entsprechend 53,28 pC. Oxalsäure; berechnet 53,89 pC.

Wir haben darauf dieses Oxalat in das kohlensaure Salz übergeführt; es ergab sich dabei, daß das Salz durch Digestion seiner Lösung mit kohlensaurem Baryum nicht zerlegt wird; Strecker hat das analoge Verhalten für das salzsaure Guanidin beobachtet. Wir haben daher die Oxalsäure aus der Lösung des Salzes mit Barytwasser ausgefällt, den Ueberschuß des Baryts durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat gab beim Eindampfen ein kohlensaures Salz, welches die charakteristische Octaëderform des kohlensauren Guanidins zeigte, und wie dieses in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich war. — Das aus demselben dargestellte Chlorplatinat war ebenfalls leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Dasselbe wurde analysirt.

0,1793 Grm. gaben 0,0307 Kohlensäure, 0,0368 Wasser und 0,067 Platin.

	Berechnet für		Gefunden
	$(\text{N}_3\text{CH}_5 \cdot \text{HCl})_3\text{PtCl}_4$		
6 N	84	15,85	—
2 C	24	4,53	4,67
12 H	12	2,26	2,28
1 Pt	197	37,17	37,37
6 Cl	213	40,19	—
	330	100,00.	

Unsere Beobachtungen bezüglich dieser Guanidinsalze stimmen also alle mit den Beobachtungen Strecker's, vollständig überein.

Aus den nach dem Guanidinoxalat noch auskrystallisirenden Salzen konnten wir keine bestimmte Verbindung mehr abscheiden. Die aus der wässerigen Lösung derselben zuerst sich abscheidenden Krystallisationen waren weisse Warzen ohne deutliche Ausbildung einzelner Krystalle; dieselben enthielten bei 110° getrocknet 58,59 pC. Oxalsäure und 29,82 pC. Stickstoff, woraus zu schliessen, dass sie trotz ihres veränderten Aussehens hauptsächlich doch nur aus Guanidinoxalat bestanden; denn dieses Salz enthält wasserfrei 60,4 pC. Oxalsäure und 28,19 pC. Stickstoff. Wir haben deshalb die ganze Menge der letzten Krystallisationen durch Barytwasser von Oxalsäure befreit, die Lösung, nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, eingedampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es blieb noch etwas kohlen-saures Guanidin ungelöst, allein eine im Vergleich zu dem angewandten Oxalat sehr geringe Menge. Das Filtrat enthielt einen krystallisirbaren Körper, der nach seinen Eigenschaften Harnstoff war; die Anwesenheit desselben ist nach der oben mitgetheilten Gewinnungsweise der Oxalate selbstverständlich. Ausser dem Harnstoff war aber auch noch eine andere Substanz vorhanden, welche anscheinend nicht krystallisirt, sich leicht in absolutem Alkohol löst, Kupfersalze grün, Silbersalze weiss, Calciumsalze nicht fällt. Dieser Körper muss verschieden vom Guanidin sein, denn letzteres hätte sich bei der Behandlung in kohlen-saures Salz verwandeln müssen. Die Quantität desselben reichte nicht aus zur näheren Untersuchung.

Ein besonderes Interesse scheint uns die Umwandlung des Isuretins in Harnstoff zu verdienen. Harnstoff kann also nicht allein durch Vereinigung der Cyansäure mit Ammoniak erhalten werden, sondern auch, wenigstens indirect, durch Vereinigung der Cyanwasserstoffsäure, welche 1 Atom Sauerstoff weniger

enthält als die Cyansäure, mit dem Hydroxylamin, welches 1 Atom Sauerstoff mehr enthält als das Ammoniak.

Bei unseren Versuchen war jedoch bei weitem nicht die ganze Menge des Isuretins in Harnstoff verwandelt worden, und ebenso wurden verhältnissmässig geringe Quantitäten von Biuret und Guanidin gebildet. Aus 26 Grm. Isuretins, die durch Erhitzen mit der gleichen Menge Wasser zersetzt wurden, erhielten wir 2 bis 3 Grm. Harnstoff und etwa 3 Grm. Biuret. Diese Bestimmung muss bezüglich des Harnstoffs nur als eine annähernde Schätzung betrachtet werden, da eine völlige Trennung desselben von den ihn begleitenden leicht löslichen Körpern nicht ausgeführt wurde; sollte aber, was wenig wahrscheinlich ist, die Quantität des gebildeten Harnstoffs selbst doppelt so gross sein, als wir sie abgeschätzt haben, so wäre auch dann nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des angewandten Isuretins in den isomeren Harnstoff verwandelt worden.

Wir haben deshalb einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob nicht unter abgeänderten Umständen die Umsetzung des Isuretins so geleitet werden könne, dass die Hauptmenge desselben in Harnstoff übergeht. Wir suchten dieses einerseits dadurch zu erreichen, dass wir concentrirte Isuretinlösungen auf eine nur mässig erhöhte Temperatur brachten, andererseits dadurch, dass wir verdünnte Lösungen auf 100° erhitzten. Das gewünschte Resultat wurde in beiden Fällen nicht erreicht.

5 Grm. Isuretins wurden in 75 Grm. Wasser gelöst, diese Lösung bei 30 bis 40° bis zur Trockne verdampft; das Isuretins blieb unverändert.

Eine Lösung von 1 Theil Isuretins in 50 Theilen Wasser wurde eine Stunde lang im kochenden Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten bei 30 bis 40° eingedampft, das Isuretins wurde ebenfalls wesentlich unverändert wieder erhalten. Wird

aber eine so verdünnte Lösung längere Zeit erhitzt, so tritt doch Zersetzung des Isuretins ein, die sich durch beginnende Gasentwicklung bemerkbar macht.

Es wurde sodann eine Lösung von 1 Theil Isuretin in 15 Theilen Wasser im Kolben im kochenden Wasserbad erhitzt, bis die eintretende Gasentwicklung beinahe gänzlich aufhörte, darnach die erkaltete Lösung bei 30 bis 40° eingedampft. Der beim Abdampfen erhaltene Rückstand bestand hauptsächlich aus *ameisensaurem Ammoniak*; er war eine krystallinische, in Prismen erstarrende Salzmasse, die mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak entwickelte und die Reductionerscheinungen der ameisensauren Salze zeigte. In untergeordneten Mengen traten neben dem ameisensauren Ammoniak Biuret und Harnstoff auf. Bei den verhältnißmäßig geringen Quantitäten, mit welchen unsere Versuche gemacht wurden, gelang es uns nicht, Harnstoff und ameisensaures Ammoniak, deren Löslichkeit in Wasser und Alkohol fast die nämliche ist, vollständig von einander zu trennen, ein Umstand, der sich in der nachstehenden Analyse des Ammoniaksalzes durch den zu hoch gefundenen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt und zu niedrig gefundenen Wasserstoffgehalt bemerklich macht.

0,1858 Grm. gaben 0,1333 Kohlensäure und 0,1295 Wasser.

0,2854 Grm. gaben 65,1 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 25° und 755 MM. Druck.

	Berechnet für $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_3$		Gefunden
1 N	14	22,22	25,26
1 C	12	19,05	19,57
5 H	5	7,94	7,74
2 O	32	50,79	—
	63	100,00.	

Ein Rest des analysirten Präparats wurde im Wasserbad wiederholt mit erneuten Wassermengen zur Trockne verdampft; dadurch wurde das ameisensaure Ammoniak verflücht-

tigt, und es blieb ein kleiner Rückstand, der die Eigenschaften des Harnstoffs zeigte.

Wir haben überdies noch eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Blei versetzt; es fiel ein krystallinischer Niederschlag vom Aussehen des ameisensauren Bleies, der nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig rein war.

0,4963 Grm. gaben 0,5068 Bleisulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{CHO}_2)_2\text{Pb}$	
Pb	69,69	69,69.

Es ergibt sich aus dem vorstehenden Versuch, daß beim Erhitzen einer verdünnten Isuretinlösung, also unter Bedingungen, unter welchen die Zersetzung der Base eine langsame und wenig energische ist, die Hauptreaction nicht in einer Umwandlung des Isuretins in Harnstoff besteht. Wir sind der Ansicht, daß unter diesen Umständen das Isuretin gerade so wie unter dem Einfluß verdünnter Säuren zersetzt wird, d. h. daß dasselbe sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin spaltet. Nur der Unterschied findet statt, daß das entstehende Hydroxylamin in saurer Lösung ein beständiges Hydroxylaminsalz bildet, bei Abwesenheit von Säuren dagegen sofort weiter zerfällt in seine Zersetzungsproducte, Ammoniak, Stickstoff und Wasser *).

Diese Annahme giebt eine Erklärung für das bei der Zersetzung des Isuretins durch Wasser stets beobachtete Auftreten von Stickstoff. Findet aber diese Spaltung des Isuretins in Ameisensäure, Ammoniak und die Umsetzungsproducte des Hydroxylamins vorzugsweise in verdünnter Lösung statt, so muß beim Erhitzen verdünnter Isuretinlösungen mehr Stickstoff entwickelt werden als aus concentrirten Lösungen. Diefes

*) Diese Annalen Suppl. 6, 237.

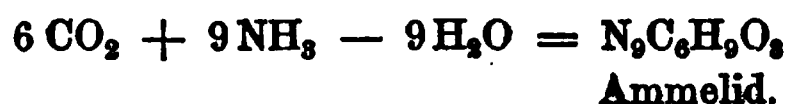
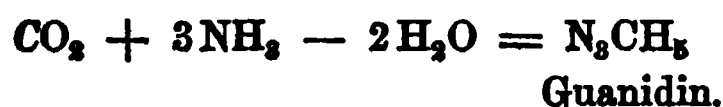
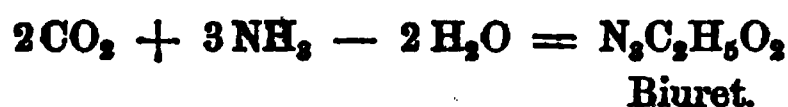
fanden wir denn auch durch den Versuch bestätigt; denn eine Lösung von 1 Th. Isuretin in 25 Th. Wasser entwickelte etwa 80 CC. Stickstoff, während eine Lösung von 1 Th. Isuretin in 1 Th. Wasser nur etwa 50 CC. entwickelte. Die Menge des aus der verdünnten Lösung entwickelten Stickstoffs ist eher zu niedrig als zu hoch gefunden; denn die in verdünnten Lösungen eintretende Gasentwicklung wird gegen Ende so träg und langsam, daß wir den Versuch unterbrachen, ohne ihr völliges Erlöschen abzuwarten. — Wie bereits oben erwähnt wurde, wird bei Zersetzung des trockenen Isuretins beinahe gar kein unabsorbirbares Gas entwickelt.

Da die Harnstoffbildung aus Isuretin hauptsächlich bei einer lebhaften Umsetzung eintritt, so wird es voraussichtlich nicht gelingen, das Isuretin seiner Hauptmenge nach in Harnstoff zu verwandeln, wenigstens nicht durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung; denn diese lebhaftere Umsetzung ist auch um so weniger zu regeln, so daß die gleichzeitige Entstehung von anderen Umsetzungsproducten, wie z. B. Biuret und Guanidin, nicht zu vermeiden ist.

Fassen wir noch einmal alle bei den verschiedenen Umsetzungen des Isuretins erhaltenen Zersetzungsproducte zusammen, so sind dieselben: *Ameisensäure, Ammoniak, Hydroxylamin, Stickstoff, Kohlensäure, Harnstoff, Biuret, Guanidin und Ammelid*. Wir sind der Ansicht, daß das Entstehen aller dieser Körper wesentlich auf zwei Umsetzungen des Isuretins zurückgeführt werden kann.

Die erste dieser Umsetzungen ist die Spaltung des Isuretins unter Wasseraufnahme in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin, resp. die Zersetzungsproducte des letzteren, Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Sie findet statt sowohl unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, als auch beim Erhitzen mit Wasser, namentlich mit viel Wasser.

Die zweite wesentliche Umsetzung des Isuretins besteht in der Verwandlung desselben in Harnstoff. Statt eines Theiles dieses Harnstoffs treten einerseits dessen Umsetzungsproducte, Kohlensäure und Ammoniak, andererseits verschiedene andere Amide der Kohlensäure auf. Bekanntlich sind auch Biuret, Guanidin und Ammelid Amide der Kohlensäure, wenn man unter diesem Namen alle Körper zusammenfasst, deren Bildung man als eine Vereinigung von Kohlensäure mit Ammoniak unter Wasseraustritt auffassen kann, und die thatsächlich durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden können :



Die thatsächlichen Beziehungen dieser Körper zu einander und zum Harnstoff sind hinreichend bekannt. Biuret entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs *); Biuret geht durch Einwirkung von Barytwasser wieder in Harnstoff, durch Einwirkung von Salzsäure in Guanidin über **). Auf die Verwandlung substituierter Harnstoffe in substituirte Guanidine und die Rückverwandlung der letzteren in erstere ist mehrfach hingewiesen worden ***); aber schon Strecker †) hat es wahrscheinlich gemacht, dass das Guanidin selbst durch Salpetersäure in Harnstoff verwandelt werden kann. Strecker ††) hat ferner

*) Wiedemann, Poggend, Ann. 74, 67.

**) Finkh, diese Annal. 124, 331.

***) Beispielsweise von Merz und Weith, Zeitschrift für Chemie 1870, 72.

†) Diese Annalen 118, 163.

††) A. a. O., S. 161.

beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin Körper erhalten, die den beim Erhitzen des trockenen Isuretins entstehenden Producten offenbar nahe stehen. Endlich erinnern wir noch an die Beobachtung Bouchardat's *), dafs bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ammoniak Harnstoff, Guanidin und Melanurensäure **) neben einander entstehen.

Genug der Beispiele, um die ja ohnehin nicht mehr unbekannten Beziehungen dieser Körper zu einander hervorzuheben. Wenn wir nun der Ansicht sind, die Bildung von Harnstoff aus Isuretin erkläre auch die Bildung von Biuret, Guanidin und Ammelid, so wollen wir damit nicht sagen, dafs zuerst ein Theil des Isuretins sich in Harnstoff verwandele und dafs dann aus diesem fertig gebildeten Harnstoff Biuret,

*) Compt. rend. **39**, 961. .

) Bekanntlich haben Gerhardt und Laurent das Ammelid $N_9C_6H_9O_3$ für identisch mit der Melanurensäure $N_4C_3H_4O_3$ erklärt (Compt. rend. **22, 453 ff.; Gerhardt, *Traité d. ch. org.* **1**, 468). Wie wenig diese Hypothese Gerhardt's und Laurent's mit den Thatsachen übereinstimmt, ist schon von Liebig (diese Annal. **95**, 264) gezeigt worden, und es wäre kein Grund vorhanden, diesen Gegenstand nochmals zu berühren, wenn nicht trotzdem manche Chemiker Ammelid und Melanurensäure als identisch betrachteten. Strecker z. B. giebt in seinem Lehrbuch (5. Aufl., 558) dem Ammelid die Formel $N_4C_3H_4O_3$; auch in dem von Strecker verfaßten Referat über die oben citirte Arbeit Bouchardat's (Jahresber. f. 1869, 642) hat sich dessen *acide mélanurique* einfach in Ammelid verwandelt. Weltzien (diese Annal. **107**, 219) nennt einen beim Erhitzen von Harnstoff mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltenen Körper $N_4C_3H_4O_3$ Ammelid; ebenso spricht Finkh (diese Annal. **134**, 331) von dem beim Erhitzen von Harnstoff erhaltenen Ammelid. Auch Gorup-Besanez (Lehrb. der organ. Chemie, 2. Aufl., 581) hält beide Verbindungen für identisch, giebt ihnen aber die Formel $N_9C_6H_9O_3$. — Diesen bis in die neueste Zeit hineinreichenden Annahmen gegenüber mag es gestattet sein, daran zu erinnern, dafs der tatsächliche Stand dieser Frage heute noch derselbe ist, wie im Jahre 1855, in welchem Liebig (a. a. O.) die Willkürlichkeit der Betrachtungsweise Gerhardt's und Laurent's zeigte.

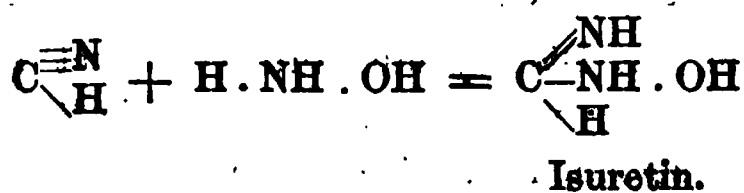
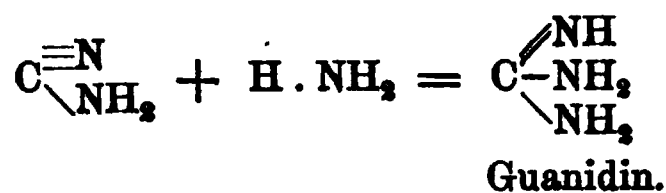
Guanidin und Ammelid entstehen. Wohl aber erscheint es uns wahrscheinlich, dafs, wenn einmal die Bewegung der Atome in dem in Umsetzung begriffenen Isuretinmolecul eine Richtung eingeschlagen hat, die zur Bildung von Harnstoff führen kann, es nur einer geringen und unter den obwaltenden Umständen wohl erklärlichen Abänderung dieser Richtung bedarf, um die Bildung von Biuret, Guanidin und Ammelid zu veranlassen. Mit wenig Worten, die Bildung der letzteren Körper aus Harnstoff in statu nascendi ist leicht erklärlich, so dafs man das Entstehen aller dieser Kohlensäureamide auf eine in der Hauptsache gleichartige Umsetzung des Isuretins zurückführen kann. — Man könnte wohl eben so gut aus einem in statu nascendi befindlichen Biuret oder Guanidin die Bildung der neben denselben entstehenden Körper herleiten. Dafs wir aber im vorliegenden Fall die Bildung des Harnstoffs als zunächst liegend betrachten, bedarf bei der Isomerie des Harnstoffs mit dem Isuretin wohl keiner Rechtfertigung.

Constitutionsformel des Isuretins.

Nach den gegenwärtig herrschenden Ansichten über die Verkettung der Atome können der empirischen Molecularformel N_2CH_4O sehr viele rationelle Formeln entsprechen. Es ist nicht unsere Absicht, diese einzeln aufzuzählen und dann zu erörtern, dafs die grofse Mehrzahl derselben dem Isuretin nicht zukommen könne. Vorläufig wird es genügen, für das Isuretin eine Constitutionsformel aufzustellen, welche mit seiner Bildung und seinen wichtigsten Umsetzungen im Einklang steht, welche demnach auch der Constitutionsformel solcher Körper analog ist, die sich thatsächlich dem Isuretin ähnlich verhalten. Eine solche Isuretinformel scheint uns die Formel

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{NH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ zu sein. Wir wollen kurz deren Zulässigkeit erörtern, ohne dieselbe als ausschließlich berechtigt zu betrachten.

Es sind sehr wenige Fälle bekannt, in welchen durch directe Addition von Blausäure zu einer stickstoffhaltigen Base eine neue Base gebildet wird. Fritzsche *) hat aus Blausäure und Harmalin des Hydrocyanharmalin erhalten, welches leicht wieder in seine Componenten zerfällt. H. Müller **) hat die Bildung von Hydrocyanrosanilin beobachtet. Es liegt auf der Hand, daß die Bildung dieser Körper, deren Constitution uns unbekannt ist, nicht zur Erklärung der Isuretinbildung dienen kann. — Ein Vorgang, der Aehnlichkeit mit der Bildung des Isuretins hat, ist die schöne, von Erlenmeyer ***) ausgeführte Synthese des Guanidins. Wie bei dieser sich Cyanamid mit Ammoniak vereinigt, so vereinigt sich bei der Isuretinbildung Cyanwasserstoff mit Hydroxylamin :



Man ersieht leicht, wie in beiden Fällen die analoge Addition von Ammoniak oder Hydroxylamin durch eine Verwandlung des Radicals $\text{C} \equiv \text{N}$ in das Radical $\text{C} = \text{N} \cdot$ ermöglicht wird. Das Wasserstoffatom des Cyanwasserstoffs, welches im Cyanamid durch Amid ersetzt ist, bleibt bei der Bildung des Isu-

*) Diese Annalen 68, 354.

**) Zeitschrift für Chemie 1866, 2.

***) Diese Annalen 146, 258.

retins eben so unverändert, wie die Amidgruppe des Cyanamids bei der Bildung des Guanidins. — Das Isuretin ist nach dieser Auffassung *Methenylhydroxyldiamin*, also einfach ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Methenyldiamins von *Wichelhaus* *). *Wichelhaus* hat bereits das Verhältniß dieser Base zum Guanidin, zu *Hofmann's* Methenyldiphenyldiamin **) und zu *Strecker's* Acediamin ***) hervorgehoben. Von der letzteren Base ist es bekannt, daß sie leicht unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak zerfällt. Für das Methenyldiamin ist eine analoge Spaltung in Ameisensäure und Ammoniak, so viel uns bekannt, noch nicht nachgewiesen; man darf aber voraussetzen, daß es derselben fähig ist, wie *Wichelhaus* das auch wohl gethan hat, indem er es an die Seite des Acediamins stellte. Ganz wie das Acediamin durch Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak zerfällt, geht das Isuretin unter denselben Umständen in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin über, und ist diese Umsetzung ebenfalls mit der oben gegebenen Constitutionsformel in Einklang.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 2. — *Wichelhaus* nennt das Diacetylsubstitutionsproduct seiner Base Methenyldiacetyldiamin; wir glaubten deshalb die Base selbst als Methenyldiamin bezeichnen zu dürfen, obwohl *Wichelhaus* in seiner Abhandlung für dieselbe nur den synonymen Namen Amidomethenylimid gebraucht. Ein kleiner Irrthum, in welchen *Wichelhaus* gefallen zu sein scheint, läßt die Vermuthung aufkommen, er habe den Namen Methenyldiamin für seine Base absichtlich vermieden. Er sagt nämlich am Schlusse seiner Abhandlung, *Hofmann* habe (Jahresber. für 1865, 417) bereits das Acediamin als Methenyldiamin bezeichnet. Dies ist aber wohl nur ein Schreib- oder Druckfehler; denn dem Acediamin kommt nach *Hofmann's* Bezeichnungsweise der Name Aethenyldiamin zu und diesen hat *Hofmann* auch an der citirten Stelle gebraucht.

**) Jahresber. f. 1858, 354 und f. 1865, 417.

***) Diese Annalen 103, 328.

Wir sind endlich der Ansicht, daß auch der Uebergang des Isuretins in Harnstoff mit Annahme der Formel $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \text{---} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$

in Uebereinstimmung zu bringen ist. Der Eine von uns hat nachgewiesen, daß das Hydroxylamin zu Ammoniak reducirt werden kann *). Denkt man sich nun, das im Isuretin an das Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom werde durch den Sauerstoff der Gruppe $\text{NH} \cdot \text{OH}$ zu Hydroxyl oxydirt, so

würde ein Molecul $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ entstehen, dessen Uebergang in

Harnstoff leicht verständlich ist. — Man kann vielleicht einwenden, dieses an ein sonst noch nicht mit Sauerstoff verbundenes Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom werde sich nicht leicht oxydiren; dem gegenüber kann hervorgehoben

werden, daß das Molecul $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \text{---} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ durch Wasseraufnahme

leicht in $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ übergehen kann; daraus wird dann

durch Reduction von $\text{NH} \cdot \text{OH}$ zu NH_2 und Oxydation des an

das Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, wel-

ches selbstverständlich wieder in Harnstoff $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{NH}_2 \end{array}$ und Was-

ser zerfällt. — Es mag dahingestellt sein, ob man diese etwas complicirtere Erklärungsweise des Vorgangs der vorher gegebenen einfacheren vorziehen will. Es liegt auf der Hand, daß die Betrachtungen über die Umwandlung des Isuretins

*) Diese Annalen, Suppl. 6, 246.

in Harnstoff nur Hypothesen sein können; denn diese Umwandlung erleidet das Isuretin gerade in Folge seines Charakters als Hydroxylaminderivat, indem es dabei gleichzeitig aufhört, Hydroxylaminderivat zu sein. Unsere Kenntnisse des Hydroxylamins und seiner Derivate sind aber noch zu dürftig, um jetzt schon generelle, ihnen eigenthümliche Umsetzungen feststellen zu können.

Heidelberg, 5. Februar 1873.

Berichtigung

von *J. Kachler.*

Bei einer wiederholten Darstellung der von mir aus Phoron durch Oxydation neben Essigsäure erhaltenen Säure (diese *Annalen* **164**, S. 75) habe ich gefunden, dafs diese Säure, die ich für Adipinsäure hielt, zwar die Zusammensetzung der Adipinsäure besitzt, aber mit den bisher unter diesem Namen beschriebenen Säuren nicht identisch ist. Ich bin damit beschäftigt, diese isomere Säure aus Phoron mit den Adipinsäuren verschiedenen Ursprungs näher zu vergleichen.

Wien, 17. Februar 1873.

Ueber ein Parabansäurehydrat; von *B. Tollens* und *Rich. Wagner*.

(Eingelaufen den 9. Februar 1873.)

Mit Parabansäure ist seit *Liebig* und *Wöhler's* *) klassischer Untersuchung der Harnsäurederivate mehrfach gearbeitet worden und alle Beobachter scheinen sie ohne Schwierigkeit erhalten zu haben **). Erstaunt waren wir deshalb, als wir zuweilen, nach der gegebenen Vorschrift (mit Salpetersäure) arbeitend, nicht die schönen breiten Nadeln der Parabansäure erhielten, sondern grofse Krystalle, welche mit Alloxan gleichen Habitus zeigten, aber durch ihre Resistenz gegen ziemlich starke erwärmte Salpetersäure sich sehr davon unterschieden.

Sie liefsen sich aus Wasser umkrystallisiren und bildeten dann schöne, compacte, farblose, wie es schien dem rhombischen System angehörende Krystalle. Diese Krystalle färbten sich beim Erhitzen, sowie bei längerem Stehen an der Luft roth. Ihre Lösung gab mit Silberlösung einen weissen Niederschlag. Nach dem Lösen in Ammoniak und gelindem Erwärmen bildete sich in der wieder erkalteten Flüssigkeit ein dichtes Haufwerk weifser Nadelchen und eben so in der selbst sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure.

*) Diese Versuche sind ausgeführt bei Gelegenheit anderer, welche bezweckten, Parabansäure synthetisch mittelst Cyan und Harnstoff zu erhalten, leider aber negative Resultate lieferten.

**) *Wheeler* (Zeitschrift für Chemie 1866, S. 746) hat aus Harnsäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd ziemlich grofse Krystalle bekommen, welche er jedoch für gewöhnliches Parabansäureanhydrid hält. Auch *Strecker* (diese Annalen 118, 156) sowie vom *Rath* (Pogg. Ann.) haben dickere Krystalle erhalten, obgleich die flachen Nadeln jedenfalls die gewöhnliche Form sind.

Alle diese Reactionen sind diejenigen der Parabansäure, und die Analyse zeigte die Ursache der abweichenden Form, nämlich, daß wir es mit einem Hydrate der Parabansäure zu thun hatten von der Formel $C^3H^2N^2O^3 + H^2O$:

0,4379 Grm. gaben 0,4401 Grm. CO^2 und 0,1117 Grm. H^2O .

0,2966 Grm. gaben 52,4 CC. Stickstoff bei 16,25° und 765 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
C^3	27,27	27,41
H^4	3,03	2,80
N^2	21,21	20,69
O^4	48,49	—

Das Parabansäurehydrat ist sehr beständig, trocken auf 100° erhitzt verliert es kaum an Gewicht, nach 12 stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° dagegen zeigte sich ein Gewichtsverlust von 11,73 pC. (0,4945 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,0581 Grm.), während sich nach obiger Formel 13,63 pC. berechnen. Die trockene Masse löste sich in Wasser mit röthlicher Farbe und gab nicht mehr grofse Hydratkrystalle, sondern die bekannten breiten Nadeln des Anhydrides und nur ein kleiner Theil hatte sich unter Rothfärbung zersetzt.

Das Parabansäurehydrat löst sich leichter in Wasser als das Anhydrid; denn während von letzterem 1 Theil sich in 21,2 Theilen Wasser von 8° löste (3,5386 Grm. der Lösung hinterliefsen 0,1594 Grm. Substanz beim Eintrocknen), brauchte das Hydrat nur 7,4 Theile Wasser von derselben Temperatur, indem 2,8354 Grm. der bei 8° gesättigten Lösung 0,3374 Grm. Rückstand hinterliefsen. Diese Leichtlöslichkeit des Hydrates unterscheidet es aufs Bestimmteste von der isomeren Oxalursäure.

In einigen Darstellungen hatten wir nur Hydrat erhalten, in anderen dagegen Gemenge desselben mit gewöhnlichem Anhydrid, und es ist uns nach einigen Versuchen gelungen,

die Bedingungen zur beliebigen Erlangung sowohl des Hydrates als des Anhydrides zu präcisiren.

Es bildet sich nämlich das Hydrat bei *gelinder* Einwirkung von nicht zu verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure und bei nicht zu starkem Eindampfen in schwach erwärmtem Wasserbade, während eine *heftig* verlaufende Reaction und längeres Eindampfen wasserfreie Parabansäure liefert.

Wenn man in 3 Theile in einem abgekühlten Becherglase befindliche Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. 1 Theil Harnsäure so allmählig einträgt, daß die Temperatur nicht auf 50° steigt, so enthält die Flüssigkeit bald zahlreiche mikroskopische Hydratkryställchen suspendirt. Beim Erwärmen auf 70° oder bei gelindem Abdampfen im Wasserbade lösen sie sich und bilden beim Erkalten grössere Individuen, die sich durch Abgießen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Wasser leicht reinigen lassen.

Steigt die Temperatur höher, wie es z. B. bei der durch Uebergießen von 20 Grm. Harnsäure mit 60 Grm. Salpetersäure eintretenden heftigen Reaction nicht zu vermeiden ist, so erhält man stets Gemenge von Hydrat und Anhydrid, dampft man diese Gemenge 1 bis 2 Stunden im Wasserbade ab, so vermindern sich bei mikroskopischer Untersuchung eines herausgenommenen Tropfens die grossen Hydratkrystalle, und zuletzt sieht man in einer solchen Probe nur Anhydridblättchen entstehen.

Dieser Punkt ist jedenfalls erreicht, wenn die am Rande der Schale befindlichen rothen Partieen beim Einrühren in den mittleren Theil der Schale nicht mehr augenblicklich entfärbt werden; doch ist bei so langem Erhitzen schon ein Theil zersetzt und die Ausbeute geschmälert. Man bringt die abgedampfte und erkaltete Masse auf einen porösen Stein und erhält nach dem Abtrocknen durch Krystallisiren aus Wasser prächtige flache Nadeln, welche bei einer von Herrn J. dos

Santos e Silva angestellten Stickstoffbestimmung 24,45 pC. Stickstoff statt der berechneten 24,56 pC. lieferten.

Was die Constitution des Parabansäurehydrates anbetrifft, möchten wir Folgendes bemerken. Seltsam ist, daß diese Verbindung, einmal entwässert, nicht wieder mit Krystallwasser, sondern wasserfrei aus ihrer Lösung anschießt, schwer ist es deshalb, sie als einfaches Hydrat zu betrachten, und man kann vielleicht eine Gruppe $C(OH)^2$ in derselben annehmen, welche durch Erhitzen auf 150 bis 160° sich in $CO + H_2O$ zersetzt und so Parabansäureanhydrid oder

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \\ CO-NH \end{array} \rangle CO$$
 liefert. Deshalb möchten wir die Formel

$$\begin{array}{l} C(OH)^2-NH \\ | \\ CO-NH \end{array} \rangle CO$$
 für das Parabansäurehydrat vorschlagen.

Ein Theil der obigen Resultate wurde von dem Einen von uns auf der Naturforscherversammlung in Leipzig *) mitgetheilt, ohne Kenntniss davon zu haben, daß ganz kurz vorher (August 1872) Ponomareff **) synthetisch, also ohne wie wir von der Harnsäure auszugehen, zu einer Substanz gelangt ist, welche er als Parabansäurehydrat anspricht und deren Eigenschaften den von uns beobachteten ähnlich sind. Seine Arbeit und die unsrige ergänzen sich gegenseitig.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen.

*) Tageblatt der Naturforscherversammlung S. 57; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872, S. 801.

**) Bulletin de la soc. chim. [2] 18, 97; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872, S. 729.

Ueber die Mellithsäure;

von *Adolf Baeyer*.

Zweite Abhandlung.

Erstes Kapitel : Die Polycarbonsäuren des Benzols.

(Eingelaufen den 11. Februar 1873.)

Verhalten der Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

In der ersten Abhandlung über die Mellithsäure (diese Ann. Suppl.-Bd. 7, 20) habe ich angegeben, daß die Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure Trimesinsäure und Isopyromellithsäure giebt. Bei der weiteren Verfolgung des Gegenstandes hat sich nun herausgestellt, daß die Isopyromellithsäure ein Gemenge zweier isomeren Säuren, der Prehnitsäure und der Mellophansäure ist, und daß sich außerdem bei dieser Reaction noch eine vierte Säure, die Prehnomsäure bildet, die aber durch stärkeres Erhitzen wieder zerstört und in Prehnitsäure verwandelt wird.

Will man die Prehnomsäure gewinnen, so erwärmt man die Hydromellithsäure oder auch die Isohydromellithsäure, welche dieselben Zersetzungsproducte liefert, aber wie es scheint etwas beständiger ist, mit 4 bis 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte so allmählig, daß die Schwefelsäure erst nach 6 bis 8 Stunden an den Wänden in die Höhe zu steigen beginnt, und unterbricht dann die Operation. Handelt es sich nur um die Darstellung der vierbasischen Säuren, so steigert man die Temperatur, bis die Hälfte der Schwefelsäure überdestillirt ist. In allen Fällen erhält man jedoch die genannten vier Säuren neben einander in wechselnden

Mengen. Die Schwefelsäure wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der bräunliche Rückstand mit wenig kaltem Wasser aufgenommen. Dabei bleibt ein Theil der Trimesinsäure ungelöst, der Rest muß durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen mit wenig Wasser, bis die Masse sich ganz klar löst, abgeschieden werden. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak neutralisirt, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt. Nach 24 Stunden findet man die Flüssigkeit in einen Brei von weissen Nadeln, die aus Prehnomsäure bestehen, verwandelt, vorausgesetzt daß das Erhitzen der Hydromellithsäure mit der concentrirten Schwefelsäure nicht zu weit getrieben war. Diese Trennungsmethode der Trimesinsäure von der Prehnomsäure beruht darauf, daß der Farbstoff, welcher in der ursprünglichen Masse enthalten und erst durch das Schwefelblei daraus entfernt wird, die in reinem Wasser schwer lösliche Prehnomsäure in Lösung erhält, während die Trimesinsäure sich zum größten Theil abscheidet. Die von der Prehnomsäure getrennte Mutterlauge enthält nun, außer einer gewissen Menge von Prehnomsäure und von einigen nicht näher untersuchten Hydrosäuren, nur noch Prehnitsäure und Mellophansäure.

Zur Gewinnung der Prehnitsäure versetzt man die Mutterlauge mit Chlorbaryum, erhitzt und läßt kurze Zeit stehen, bis der Niederschlag, der aus prehnitsaurem und prehnomsaurem Baryum besteht, nicht mehr zunimmt, entfernt dann den Baryt, welcher in der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit enthalten ist, durch Schwefelsäure, dampft zur Verjagung der frei gewordenen Salzsäure zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, fällt mit Chlorbaryum und wiederholt diese Operationen, bis Chlorbaryum in der wässerigen und von Salz-

säure freien Lösung keinen Niederschlag hervorbringt. Die vereinigten Niederschläge werden in verdünnter Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit, nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure, zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird darauf in Wasser gelöst und die Lösung mit kleinen Mengen Aether extrahirt, bis derselbe beim Verdunsten nicht mehr einen schwerlöslichen Rückstand hinterläßt. Hierdurch wird die Prehnitsäure von der Prehnomalsäure getrennt, weil die letztere sich sehr viel leichter in Aether löst. Die concentrirte wässerige Flüssigkeit liefert endlich beim Verdunsten große Krystalle von Prehnitsäure.

Die Reinigung der Mellophansäure ist mit größeren Schwierigkeiten verbunden, weil sie in ihrem Verhalten mehr Aehnlichkeit mit den begleitenden Hydrosäuren besitzt. Zu diesem Zwecke versetzt man die concentrirte Lösung der nach Entfernung der Prehnitsäure verbleibenden unreinen Mellophansäure mit Salzsäure und läßt stehen, bis die Menge der Krystalle nicht mehr zunimmt, trennt das auskrystallisirte Gemenge von Mellophansäure mit nicht näher untersuchten Hydrosäuren von der Mutterlauge, und schmilzt dasselbe nach dem Trocknen vorsichtig. Die geschmolzene braune Masse wird fein pulverisirt und mit trockenem Aether extrahirt, welcher die Hydrosäuren auszieht, während ein Anhydrid der Mellophansäure zurückbleibt. Nach dem Auflösen desselben in Wasser wird durch Zusatz von Salzsäure die reine Mellophansäure in farblosen Nadeln abgeschieden.

In dem folgenden Abschnitt sind die Prehnitsäure und die Mellophansäure genauer beschrieben; die Prehnomalsäure gedenke ich erst in einer späteren Mittheilung abzuhandeln, weil das Studium derselben noch nicht ganz beendigt ist. Die in einer vorläufigen Mittheilung *) über diese Säure gemachten

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 274.

Angaben haben sich übrigens bei der Fortsetzung der Untersuchung bestätigt.

Prehnitsäure.

Die Prehnitsäure wird nach der oben gegebenen Vorschrift, durch Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bis die Hälfte der Säure überdestillirt ist, gewonnen. Sollte die Säure sich nicht klar in wenig Wasser lösen, so enthält sie Prehnomalsäure oder Trimesinsäure, von denen sie leicht durch wiederholtes Ausschütteln der wässerigen Lösung mit wenig Aether, bis derselbe beim Verdunsten einen leicht und vollkommen in wenig Wasser löslichen Rückstand hinterläßt, befreit werden kann.

Die Prehnitsäure ist leicht löslich in Wasser und wird von Aether daraus nur langsam aufgenommen. Sie krystallisiert aus der concentrirten wässerigen Lösung beim Stehen oder langsamen Verdunsten in sehr grofsen, aber undeutlich ausgebildeten Prismen, welche zu Gruppen vereinigt sind und Aehnlichkeit mit dem Minerale Prehnit besitzen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie über 100° verlieren. Bei 237° beginnt die getrocknete Säure zu schmelzen und wird unter Entwicklung von Wasserdämpfen und Anhydridbildung bei 250° ganz flüssig. Die geschmolzene Masse erstarrt bei 220° sogleich zu Krystallen, die bei 239° wieder schmelzen. Bei höherer Temperatur destillirt das Anhydrid ohne Zersetzung als ein farbloses Oel über, das schnell zu einem Gewirr von salmiakähnlichen Krystallen erstarrt. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird die Säure durch Salzsäure in Krystallen gefällt.

Die Analyse der nach verschiedenen Methoden dargestellten Säure ergab folgende Zahlen :

- I. 0,303 Grm. der lufttrockenen, aus Hydromellithsäure dargestellten Substanz verloren bei 110° 0,0383 Krystallwasser.
- II. 0,2350 Grm. derselben bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,4040 CO₂ und 0,0567 H₂O.
- III. 0,2870 Grm. der lufttrockenen, aus Prehnomsäure mit Brom dargestellten Substanz verloren bei 120° 0,0370 Krystallwasser.
- IV. 0,2265 Grm. derselben bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,3890 CO₂ und 0,0528 H₂O.
- V. 0,2447 Grm. der geschmolzenen Substanz gaben 0,4585 CO₂ und 0,0447 H₂O.

Die Formel C₁₀O₈H₆ + 2 H₂O verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	III.
Krystallwasser	12,4	12,6	12,9

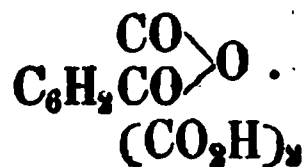
Die Formel C₁₀O₈H₆ verlangt :

	Berechnet	Gefunden	
		II.	IV.
C	47,2	46,9	46,8
H	2,4	2,7	2,6

Die Formel C₁₀O₇H₄ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
		V.
C	50,8	51,1
H	1,7	2,1

Die Prehnitsäure ist also eine Tetracarbonsäure des Benzols von der Formel C₆H₂(CO₂H)₄ und enthält im krystallisirten Zustande 2 Moleküle Krystallwasser, die über 100° fortgehen. Beim Schmelzen tritt Anhydridbildung ein, und zwar entsteht zunächst das erste Anhydrid von der Formel



Ob das zweite Anhydrid existirt, ist noch nicht nachgewiesen.

Die Prehnitsäure ist eine starke vierbasische Säure. Die Salze haben grosse Aehnlichkeit mit denen der isomeren Pyromellithsäure; so fällt Chlorbaryum z. B. beide Säuren und zwar die Prehnitsäure in der Kälte in kurzen Prismen, in der

Wärme in Nadeln, die Pyromellithsäure ebenfalls in Nadeln. Zur Unterscheidung der beiden Säuren dient daher besser die Löslichkeit der freien Säuren in Wasser, da die Pyromellithsäure in kaltem Wasser schwer, die Prehnitsäure dagegen leicht löslich ist.

Die Salze der Alkalien sind nicht näher untersucht, doch scheinen die sauern Salze nach einigen Beobachtungen sehr leicht zu krystallisiren.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Chlorbaryum in der Kälte nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, der nach Professor Groth's Bestimmung aus rhombischen, mit einem Brachydoma versehenen Prismen besteht, in der Wärme sogleich sternförmig gruppirte Nadeln. Beide Salze sind in Salszäure löslich; mit essigsaurem Baryt sofort einen aus kleinen kurzen zusammengewachsenen Nadeln bestehenden Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich ist. Barytwasser verhält sich eben so; mit essigsaurem Kalk in der Kälte einen sich allmählig abscheidenden, aus Warzen bestehenden Niederschlag, der sich in der Wärme schnell vermehrt. In Essigsäure nicht löslich. Mit essigsaurem Zink keinen Niederschlag, eben so mit Kupfervitriol. Mit essigsaurem Kupfer in nicht zu verdünnter Lösung in der Kälte sofort einen hellblauen Niederschlag, der sich in der Wärme rasch absetzt; undeutlich krystallinisch, in Essigsäure leicht löslich. Mit Eisenvitriol keinen, mit Eisenchlorid in der Kälte keinen, in der Wärme einen voluminösen braunen Niederschlag. Mit essigsaurem Blei in der Kälte einen flockigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der sich in der Wärme schnell als unkrystallinisches Pulver absetzt. Mit salpetersaurem Silber in der Kälte sofort einen krystallinischen schweren Niederschlag, der aus einzelnen und zu Gruppen vereinigten spitzen Nadeln besteht; schwärzt sich beim Kochen nicht.

Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Baryt einen sehr feinkörnigen Niederschlag, der sich nach dem Erwärmen schnell absetzt. Mit essigsaurem Kalk in der Kälte keinen Niederschlag, beim schwachen Erwärmen eine Ausscheidung von Büscheln sehr langer dünner Nadeln, die selbst in concentrirter Essigsäure unlöslich sind. Mit essigsaurem Zink in der Kälte und in der Wärme keinen Niederschlag. Mit Eisenvitriol in der Kälte keinen, in der Wärme einen hellgelben, schweren unkrystallinischen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid einen hellbraunen flockigen Niederschlag, der sich in warmer Essigsäure löst. Mit essigsaurem Blei einen voluminösen amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schnell absetzt und auch in warmer Essigsäure unlöslich ist. Gegen essigsaures Kupfer und salpetersaures Silber verhält sich das Ammoniaksalz wie die freie Säure.

Bei einem Vergleiche dieser Reactionen mit dem Verhalten des S. 23 der ersten Abhandlung als Isopyromellithsäure beschriebenen Gemisches von Prehnitsäure, Mellophansäure und anderen Säuren, wird man eine grofse Uebereinstimmung finden. Diefs rührt nicht nur davon her, dafs die Prehnitsäure in der Regel den Hauptbestandtheil des Gemisches bildet, sondern auch von dem Umstande, dafs sie wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Metallverbindungen in vielen Fällen allein ausgefällt wird.

Die Analyse der Blei- und Barytsalze ergab folgende Zahlen :

0,2875 Grm. des im Exsiccator getrockneten Bleisalzes gaben
0,1799 Pb.

Die Formel $C_{10}O_8H_2Pb_2$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Pb	62,3	62,5.

0,3885 Grm. des in der Wärme mit Chlorbaryum und der freien Säure erhaltenen Niederschlags, der aus Nadeln mit einigen

Prismen darunter bestand, verloren bei 170° getrocknet 0,0145 Krystallwasser.

0,3240 Grm. derselben getrockneten Substanz gaben 0,1895 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_{10}O_8H_4Ba + H_2O$ verlangt 4,4 pC. Krystallwasser, gefunden 4,3 pC.

Die Formel $C_{10}O_8H_4Ba$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Ba	85,2	84,4.

Das in Nadeln krystallisirende Salz enthält also 2 Wasserstoff durch Baryum vertreten, während in dem in der Kälte gefällten prismatischen, nach der schon in der ersten Abhandlung S. 24 mitgetheilten Analyse nur 1 Atom H substituirt ist. Dieses Salz, welches durch Fällen des Isopyromellithsäure genannten Säuregemisches mit Chlorbaryum erhalten war, zeigte nämlich in getrocknetem Zustande die Zusammensetzung $(C_{10}O_8H_5)_2Ba$. Reine Prehnitsäure lieferte ebenfalls mit Chlorbaryum in der Kälte versetzt Prismen von der Zusammensetzung :



0,2612 Grm. Substanz verloren bei 180° 0,0224 Krystallwasser.

Dies entspricht 8,6 pC.

Die Formel verlangt 8,4 pC.

0,2403 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,0894 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $(C_{10}O_8H_5)_2Ba$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,3	21,8.

Der *Prehnitsäuremethylläther* bildet sich beim Uebergießen des prehnitsauren Silbers mit Jodmethyl. Zur Vollendung der Reaction wurde die Masse in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt und der Aether zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Er wird so in kurzen starken Nadeln erhalten, die auffallender Weise keinen bestimmten Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigten. Die Substanz schmolz nämlich bei

104 bis 108°, erstarrte zwischen 70 und 80° und schmolz wieder zwischen 104 und 109°. Der Aether destillirt unverändert über und erstarrt dann in kleinen Warzen.

Derselbe Aether wurde aus prehnomalsaurem Silber durch Behandlung mit Jodmethyl erhalten. Er krystallisirte aus Alkohol in derselben Form, schmolz bei 104 bis 108°, erstarrte bei 70 bis 80° und schmolz wieder bei 104 bis 117°. Das unregelmäßige Schmelzen und Erstarren rührt wahrscheinlich von geringen Verunreinigungen her, indessen war die Menge der zu Gebote stehenden Substanz zu gering, um sie durch öfteres Umkrystallisiren zu reinigen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2814 Grm. des aus prehnomalsaurem Silber dargestellten Aethers gaben 0,4599 CO₂ und 0,0984 H₂O.

Die Formel C₈H₂(CO₂CH₃)₄ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	54,2	54,2.
H	4,5	4,7.

Hydroprehnitsäure.

Die Prehnitsäure wird leicht durch Natriumamalgam reducirt. Die Säure wurde in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und 16 Tage mit Natriumamalgam digerirt. Die mit Essigsäure neutralisirte Flüssigkeit wurde darauf in eine kochende Lösung von überschüssigem Bleizucker gegossen und der voluminöse flockige Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Hydroprehnitsäure, welche übrigens ein Bestandtheil des in der ersten Abhandlung S. 26 unter dem Namen Hydroisopyromellithsäure beschriebenen Gemisches von Hydrosäuren ist, wird nach dem Eindampfen der Flüssigkeit als ein Syrup erhalten, der zu einer gummiartigen in Wasser leicht löslichen Masse eintrocknet. Die Säure wurde nicht weiter untersucht.

Verhalten der Hydroprehnitsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Da die Hydroisopyromellithsäure, welche im Wesentlichen ein Gemenge von Hydroprehnit- und Hydromellophansäure ist, beim Erhitzen mit Schwefelsäure a. a. O. S. 29 Hemimellith- Phtal- und Isophtalsäure gegeben hat, so war es von besonderem Interesse zu sehen, welche von diesen Säuren der Hydroprehnitsäure ihren Ursprung verdanken.

Hydroprehnitsäure wurde deshalb mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis diese anfang überzudestilliren die Masse mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Das Extract enthielt Isophtalsäure und etwas regenerirte Prehnitsäure, und dieselben Säuren fanden sich auch in der zurückbleibenden schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, während es unmöglich war eine andere Säure aufzufinden. Die Hydroprehnitsäure hat bei diesem Versuche also keine dreibasische Säure, sondern nur die zweibasische Isophtalsäure gegeben; es ist indessen damit nicht der Beweis geliefert, daß es auf diesem Wege nicht möglich ist eine solche zu erhalten, weil zu dem Experimente nur 4 Grm. Hydroprehnitsäure genommen werden konnten und die dreibasischen Säuren bei diesen Reactionen nur in geringer Menge aufzutreten pflegen. Sollte sich bei einer Wiederholung eine dreibasische Säure auffinden lassen, so würde es aber nur Trimesin- oder Trimellithsäure sein können, weil die Hemimellithsäure sehr leicht in Phtalsäure und Benzoësäure zerfällt, welche bei dem obigen Versuche nicht bemerkt worden sind. Da die Hemimellithsäure hiernach also nicht von der Hydroprehnitsäure abstammt, so kann sie nur von der Zersetzung der Hydromellophansäure herrühren, da das als Hydroisopyromellithsäure bezeichnete Gemenge von Hydroprehnit- und Hydromellophansäure neben Isophtalsäure auch Hemimellithsäure geliefert hat. Indessen

ist der directe Beweis durch Behandlung von reiner Hydromellophansäure mit concentrirter Schwefelsäure wegen Mangels an Material noch nicht geführt.

Mellophansäure.

Die Darstellung der Mellophansäure ist schon oben ausführlich beschrieben worden, es ist dabei nur noch zu bemerken, daß man gut thut, das Gemische von Schwefelsäure und Hydromellithsäure so lange zu erhitzen, bis die Hälfte der Schwefelsäure überdestillirt ist, weil sich sonst eine große Menge von noch unbekannten Säuren mit einem größeren Wasserstoffgehalt bildet, deren Trennung von der Mellophansäure sehr umständlich ist. Die Art und Weise wie man die Erhitzung vornimmt, scheint einen wesentlichen Einfluß auf die Quantität auszuüben, in der sich die einzelnen Säuren bilden; so wurde z. B. bei einem Versuche, wo die Schwefelsäure gleich bis zum Sieden erhitzt wurde, sehr wenig Trimellithsäure, bei einem andern, der sehr langsam von Statten ging, sehr viel davon gefunden. Genauere Versuche darüber liegen indessen nicht vor.

Die Mellophansäure ist die dritte Tetracarbonsäure des Benzols und daher isomer mit der Pyromellith- und Prehnitsäure. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, undeutlich ausgebildeten und zu Krusten vereinigten Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure in kurzen zusammengehäuften Prismen gefällt. Die Säure fängt bei 215° an zusammenzusintern, verliert Wasser, ist bei 238° vollständig geschmolzen, erstarrt dann beim Abkühlen schnell in Form von Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge wieder unkenntlich werden und schmilzt in diesem Zustande bei 164° . Schon sehr geringe Verunreinigungen verhindern die Bildung von Eisblumen beim Erstarren. Als

z. B. bei einer Darstellung der Mellophansäure, bei der das Erhitzen der Hydromellithsäure bis zum Destilliren von concentrirter Schwefelsäure getrieben war, die Trimesin-, Prehnomal- und Prehnitsäure entfernt waren, hinterblieb eine Säure, welche durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt nach dem Schmelzen firnifsartig erstarrte, und trotzdem genau mit der Formel $C_{10}O_8H_6$ stimmende Zahlen gab.

Es wurde nämlich 47,8 pC. C und 2,5 pC. H gefunden, während die Formel 47,2 pC. C und 2,4 pC. H verlangt.

Nach dem Schmelzen der Masse, Ausziehen der gepulverten Substanz mit Aether, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Filtriren und Fällen mit Salzsäure wurde reine Mellophansäure erhalten, die nach dem Schmelzen eisblumenartig erstarrte und ganz dieselben Zahlen bei der Analyse gab.

0,2264 Grm. dieser bei 110° getrockneten Substanz gaben nämlich 0,3918 CO_2 und 0,0509 H_2O .

Die Formel $C_{10}O_8H_6$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	47,2	47,2.
H	2,4	2,5.

Die Mellophansäure unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren dadurch, dafs sie mit Chlorbaryum weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag giebt. Mit nicht zu viel Barytwasser giebt die wässerige Lösung in der Kälte einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen schnell unter Bildung von kleinen, platten, zu Gruppen vereinigten Krystallnadeln absetzt, die sich in Essigsäure leicht, in heifsem Wasser nicht lösen. Mit essigsaurem Kalk keine Fällung. Mit salpetersaurem Silber in der Kälte sofort einen Niederschlag, der sich beim Kochen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten unverändert in Form von Nadeln, die zu undeutlichen Gruppen verwachsen sind, herauskrystallisirt. Mit essigsaurem Blei in der Kälte sofort einen flockigen Niederschlag, der sich in warmer Essigsäure nicht löst.

Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Baryt einen voluminösen Niederschlag, der sich nach dem Erhitzen in amorphen, in Essigsäure ziemlich löslichen Flocken abscheidet. Es scheint danach das neutrale Salz amorph zu sein, während die sauren krystallisiren. Mit essigsaurem Zink keine Fällung. Gegen Silber-, Blei- und Kalksalze dasselbe Verhalten wie die Säure.

Im Allgemeinen sind die Salze der Mellophansäure also leichter löslich, als die der Pyromellith- und der Prehnitsäure.

Hydromellophansäure.

Diese Säure macht neben der Hydroprehnitsäure einen Bestandtheil des in der ersten Abhandlung als Hydroisopyromellithsäure bezeichneten Gemenges aus, ist aber im reinen Zustande noch nicht näher untersucht.

Hydopyromellithsäure.

In der ersten Abhandlung S. 38 ist angegeben, dass das Reductionsproduct der Pyromellithsäure ein farbloser Syrup ist, der allmählig erstarrt. Eine genauere Untersuchung hat nun gezeigt, dass dieß Verhalten auf der Bildung zweier isomeren Säuren der Hydropyro- und der Isohydropyromellithsäure beruht, welche den beiden isomeren Reductionsproducten der Mellithsäure, nämlich der Hydro- und der Isohydromellithsäure entsprechen. Die Pyromellithsäure, durch Destillation von mellithsaurem Natron mit $1\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure gewonnen, wurde mit Natriumamalgam 1 bis 2 Monate zuletzt bei gelinder Wärme digerirt, bis das aus einer Probe dargestellte Barytsalz sich mit Leichtigkeit in Essigsäure löste, die alkalische Flüssigkeit dann mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die concentrirte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Aether extra-

hirt. Das Extract enthielt eine schöne krystallisirende Säure, die Isohydropyromellithsäure, und eine nicht krystallisirende, gummiartig eintrocknende, die nicht näher untersucht worden, aber nach den Analysen des S. 38 der ersten Abhandlung untersuchten Gemisches beider Säuren dieselbe Zusammensetzung $C_{10}O_8H_{10}$ haben dürfte. Die Säure hat den Namen Hydropyromellithsäure erhalten, weil sie der amorphen Hydro-mellithsäure entspricht.

Isohydropyromellithsäure.

Diese Säure findet sich sowohl in dem eben besprochenen ätherischen Extract, als auch in der wässerigen Flüssigkeit, aus der sie sich nach dem Zusatz von Schwefelsäure bei nicht zu grosser Verdünnung in Krystallen abscheidet. Da sie sich mit Aether viel schwerer als die syrupförmige Säure extrahiren läßt, umgeht man besser diese Operation, wenn es nicht darauf ankommt sie absolut frei von unorganischen Verunreinigungen zu erhalten, und krystallisirt die aus dem Bleisalz erhaltene Säure direct aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure um.

Die Isohydropyromellithsäure krystallisirt in Nadeln, die zu dichten Gruppen vereinigt sind und Krystallwasser enthalten. Dieses Wasser geht bis 120° fort, bis 200° erwärmt verändert sich dann die Substanz nicht, darüber hinaus erhitzt schmilzt sie unter Zersetzung und Bildung von Tetrahydro-phthalsäure.

0,2595 Grm. der im Exsiccator getrockneten Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0314 Krystallwasser.

Der Formel $C_{10}O_8H_{10} + 2 H_2O$ entspricht ein Verlust von :

	Berechnet	Gefunden
2 H_2O	12,2	12,1.

0,2413 Grm. derselben im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0,3595 CO_2 und 0,1072 H_2O .

Die Formel $C_{10}O_8H_{10} + 2H_2O$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	40,8	40,6.
H	4,8	4,9.

0,2275 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,3865 CO_2 und 0,0815 H_2O .

Die Formel $C_{10}O_8H_{10}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	46,5	46,3.
H	3,9	4,0.

Die krystallisirte Säure hat also die Zusammensetzung $C_{10}O_8H_{10} + 2H_2O$ und die getrocknete $C_{10}O_8H_{10}$.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit essigsaurem Baryt keinen Niederschlag, mit Barytwasser sofort keine Fällung, beim Erwärmen sogleich einen schweren, aus Gruppen undeutlicher Krystalle gebildeten Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst. Mit essigsaurem Blei in der Kälte einen flockigen Niederschlag, der sich nach dem Erhitzen leicht absetzt und sich nicht in Essigsäure löst.

Der *Methyläther der Isohydromellithsäure*, durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl dargestellt, scheidet sich aus einer gesättigten Lösung in heißem Alkohol in kurzen starken Nadeln aus, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der Aether schmilzt bei 156° , destillirt unzersetzt und erstarrt dann in durcheinandergewachsenen Nadeln.

Da die Methyläther der Polycarbonsäuren des Benzols sich wegen ihrer Krystallisationsfähigkeit besonders zur Erkennung und Vergleichung der Säuren eignen, so wurden noch einige derartige Aether dargestellt und zwar durch Zusammenbringen des Silbersalzes mit Jodmethyl, Erwärmen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und Umkrystallisiren aus Alkohol.

Der *Methyläther der Pyromellithsäure* ist selbst in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in großen

Blättern, die bei 138° schmelzen. Der Aether destillirt unzer-
setzt, das Destillat erstarrt zu einer blätterigen Krystallmasse.

Der *Methyläther der Trimellithsäure* bildet eine schmie-
rige Masse, die auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte.

Der *Methyläther der Isophthalsäure*, aus Mellithsäure
gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen fei-
nen Nadeln, schmilzt bei 63 bis 65° , destillirt unzersetzt, das
Destillat erstarrt zu Gruppen concentrischer Nadeln. V. Meyer*)
fand bei dem Aether einer aus Benzoësäure dargestellten
Isophthalsäure dieselben Eigenschaften und denselben Schmelz-
punkt 64 bis 65° .

Verhalten der Mellithsäure beim Erhitzen mit Glycerin.

Erhitzt man Mellithsäure mit Glycerin in einer Retorte
im Oelbade, bis die Flüssigkeit fest geworden und beinahe zu
verkohlen beginnt, so erhält man eine poröse braunschwarze
Masse, die nach dem Auflösen in Kalilauge, Neutralisiren mit
Essigsäure, Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des Nieder-
schlages mit Schwefelwasserstoff bedeutende Mengen von Tri-
mesinsäure liefert. Es werden hierbei also nicht wie bei dem
Erhitzen der Mellithsäure für sich oder in Gegenwart von
Natron und Schwefelsäure unter Bildung von Pyromellithsäure
nur zwei sondern gleich drei Kohlensäure abgespalten. Diese
beiden Zersetzungsarten der Mellithsäure lassen sich folgen-
dermaßen ausdrücken :



Anhydrid der Trimellithsäure.

Trimellithsäure verliert beim Schmelzen Wasser und geht
dabei in ein Anhydrid über. Diefs erstarrt krystallinisch,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 262.

schmilzt bei 157 bis 158° und ist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich in Wasser.

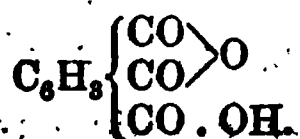
Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen :

0,2400 Grm. Substanz gaben 0,4958 CO₂ und 0,0475 H₂O.

Die Formel C₉O₅H₄ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	56,2	56,3
H	2,1	2,2

Das Anhydrid der Trimellithsäure hat also die Formel :



Rückblick.

Mit Ausnahme der fünfbasischen Säure sind jetzt alle Carbonsäuren des Benzols, welche nach Kekule's Theorie möglich sind, dargestellt.

Es sind dies :

C₆(CO₂H)₆ Mellithsäure.

C₆(CO₂H)₄H₂ Pyromellithsäure, Prehnitsäure, Mellophansäure.

C₆(CO₂H)₃H₃ Trimesinsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure.

C₆(CO₂H)₂H₄ Phtalsäure, Isophtalsäure, Terephtalsäure.

C₆(CO₂H)H₅ Benzoëssäure.

Zur Darstellung der fünfbasischen Säure wurden verschiedene Versuche angestellt, welche aber nicht zum Ziele geführt haben, weil die Zersetzung gleich weiter ging. So wurde z. B. eine sehr bedeutende Menge von Hydromellithsäure sehr vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so daß nur ein kleiner Theil der Hydromellithsäure zersetzt wurde, dann die Flüssigkeit verdünnt mit Aether extrahirt, wieder durch Eindampfen concentrirt, und von Neuem erhitzt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis die ganze Menge der Hydromellithsäure zersetzt war. Auf diese Weise wurde nun ein Säuregemisch erhalten, in welchem sich die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der Hydromellithsäure durch

Schwefelsäure, also Prehnomal-, Prehnit-, Mellophan- und Trimesinsäure befanden, daneben aber noch eine ziemlich bedeutende Menge von anderen Säuren, deren Isolirung nicht gelang. Aus den Analysen dieser Gemische ergab sich indessen, daß man es hier mit Hydrosäuren zu thun hatte, und es fanden sich keine Anzeichen von der Gegenwart der fünfbasischen Säuren.

Eben so wenig gelang die Darstellung dieser Substanz durch Erhitzen der Mellithsäure mit Glycerin. Man hätte erwarten sollen, daß dieses Reagens milder als Schwefelsäure einwirken würde. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall: bei niedriger Temperatur tritt gar keine Reaction ein und bei einer hinreichend hohen werden gleich drei Kohlensäure unter Bildung von Trimesinsäure entfernt. Man darf sich indessen durch diese ungünstigen Resultate keineswegs davon abschrecken lassen, auf diesem Wege Versuche zur Darstellung der fünfbasischen Säure zu machen. Denn wenn diese Substanz wahrscheinlich auch sehr leicht zersetzbar ist und leichter als die Mellithsäure Kohlensäure verliert, so giebt es doch so viel verschiedene Mittel Kohlensäure abzuspalten, daß gewiß eins darunter zum Ziele führen wird.

Nach der Entdeckung aller der Theorie nach möglichen 2- 3- und 4-basischen Carbonsäuren ist es nun die wichtigste Aufgabe, die Stellung der Carboxyle zu bestimmen. Diese Aufgabe ist bis jetzt nur für die zweibasischen Säuren und für die Trimesinsäure gelöst, es bleiben also noch fünf Säuren zu untersuchen.

Von den verschiedenen Wegen, welche zu diesem Zwecke eingeschlagen werden können ist die Abspaltung von Kohlensäure aus der Mellithsäure wohl der zugänglichste und zugleich der sicherste. In der That läßt sich leicht zeigen, daß nur zwei Reactionen gefunden zu werden brauchen, um die Stellung der Carboxyle in sämtlichen fünf Säuren festzustellen. Schreibt

man nämlich die Formeln der drei Säuren, um die es sich hier handelt, in folgender Weise unter einander :

1, 2, 3, 4.	1, 2, 4, 5.	1, 2, 3, 5.
1, 2, 3.	1, 2, 4.	1, 3, 5.
		Trimesinsäure
1, 2.	1, 4.	1, 3.
Phtalsäure	Terephtalsäure	Isophtalsäure

so sieht man leicht, daß die einzige vierbasische Säure, welche durch CO_2 Abspaltung Trimesinsäure liefern kann, die Säure in der dritten Columnne mit der Stellung 1, 2, 3, 5 ist.

Andererseits ist die einzige dreibasische Säure, welche Terephtalsäure liefern kann, die in der zweiten Columnne stehende 1, 2, 4. Wenn daher diese Reactionen aufgefunden wären, so würde der dritten dreibasischen Säure die Stellung 1, 2, 3 zukommen. Von den beiden noch nicht bestimmten 4-basischen Säuren 1, 2, 3, 4 und 1, 2, 4, 5 würde ferner nur die erstere die dreibasische 1, 2, 3 liefern können und damit wäre die Aufgabe gelöst.

Hierbei erscheint es einigermaßen zweifelhaft, ob es gelingen wird, durch Abspaltung von CO_2 Terephtalsäure zu erhalten, weil diese Säure bei den vielen bisher angestellten Versuchen niemals aufgefunden worden ist. Viel wahrscheinlicher ist die Auffindung der vierbasischen Säure, welche Trimesinsäure liefert. Leider ist mir dieß aber bis jetzt nicht gelungen, da die Trimesinsäure immer nur als directes Zerstellungsproduct der Mellithsäure erhalten worden ist.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Stellung ist die Bildung von Anhydriden beim Schmelzen der Säuren. Es liegen bis jetzt folgende Thatsachen vor :

Die Pyromellithsäure	verliert 2 Wasser.
Die Prehnitsäure	verliert 1 Wasser.
Die Trimellithsäure	verliert 1 Wasser.
Die Trimesinsäure	verliert 0 Wasser.
Die Phtalsäure	verliert 1 Wasser.

Die Terephthalsäure verliert 0 Wasser.

Die Isophthalsäure verliert 0 Wasser.

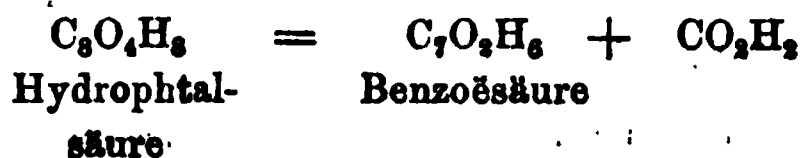
Die Hemimellithsäure zersetzt sich beim Schmelzen.

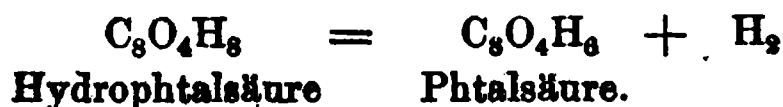
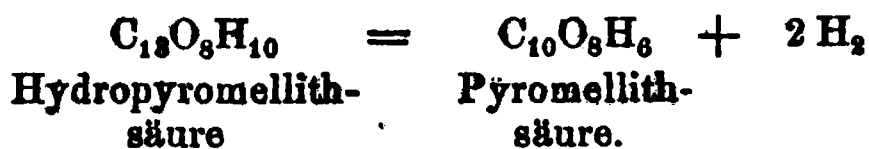
Von den zweibasischen Säuren zeigt nur die Phtalsäure, bei der 2 Carboxyle benachbart sind, Anhydridbildung; man kann daraus also schließen, daß nur benachbarte Carboxyle beim Schmelzen Anhydrid bilden. Für die dreibasischen Säuren ergibt sich aus dieser Bemerkung nicht viel, da die beiden unbekannten Säuren 1, 2, 3 und 1, 2, 4 ein Wasser verlieren können, wie die Trimellithsäure es thut. Bei den vierbasischen dagegen können 2 Säuren 2 Wasser verlieren, eine dagegen und zwar 1, 2, 3, 5 nur eins. Da die Prehnitsäure nur ein Wasser verliert, so wäre sie daher die dieser Stellung entsprechende Substanz. Indessen muß man noch abwarten, ob die Zusammensetzung des Mellophansäureanhydrids diese Annahme bestätigt.

Zweites Kapitel.

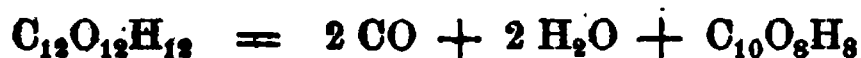
Reductionsproducte der Phtalsäure.

Die Einwirkung heißer concentrirter Schwefelsäure auf Hydrosäuren bleibt nicht bloß bei der Abspaltung der Elemente der Ameisensäure stehen, sondern erstreckt sich auch auf die hinzugetretenen Wasserstoffatome, unabhängig von der Anzahl der zugleich austretenden Kohlensäuren, weil die Schwefelsäure nicht bloß wasserentziehend, sondern auch oxydirend wirkt. Im Folgenden sind einige Beispiele dafür zusammengestellt.





Es ist deshalb nicht ohne Interesse, die Einwirkung wasserentziehender Substanzen auf die Hydrosäuren zu untersuchen, die nicht oxydirend wirken können. Auf Hydromellithsäure könnte ein solches Reagens z. B. in folgender Weise wirken :



dafs eine Bihydroprehnitsäure gebildet würde, deren Darstellung auf anderem Wege noch nicht gelungen ist. Diese Erwartung hat sich indessen nicht erfüllt. Chlorzink z. B. zersetzt die Hydromellithsäure vollständig beim Erhitzen unter Entwicklung von Wasserdämpfen, die sehr stark nach Petroleum riechen. Die Menge der hierbei gebildeten Kohlenwasserstoffe war trotzdem aber so gering, dafs kein Versuch damit angestellt werden konnte. Erwärmt man Hydromellithsäure mit syrupartiger Phosphorsäure, so schäumt die Masse stark auf, es scheidet sich auf der Oberfläche ein dickes braunes Oel ab, und zugleich destillirt eine ölige gelbgefärbte Flüssigkeit, die nach Hydrobenzoësäure riecht. Dieselbe löst sich nur zum Theil in Kalilauge, erhitzt man damit so entweichen Dämpfe, die acetonartig riechen und sich in Oeltropfen condensiren. Borsäure verhält sich ähnlich.

Da diese Reactionen kein glattes Resultat ergeben, bleibt noch ein Mittel übrig, welches erlaubt, Kohlensäure abzuspalten ohne Wasserstoff zu entfernen, nämlich das Erhitzen für sich. Man konnte hierbei erwarten aus der Hydromellithsäure z. B. die Hexahydroprehnitsäure entstehen zu sehen und überhaupt Hydrosäuren, welche eine gröfsere Anzahl von H-At-

men enthalten, als Carboxyle. Bei der Hydromellithsäure wurde zwar kein günstiges Resultat erzielt, indem auch bei sehr vorsichtigem Erhitzen der grösste Theil verkohlt und nur eine geringe Menge einer Substanz überdestillirt, die mit der gleich zu beschreibenden Tetrahydrophthalsäure identisch ist. Desto besser gelang es aber bei der Hydropyromellithsäure.

Tetrahydrophthalsäure.

Wenn man die firnifsartige oder die krystallisirende Hydropyromellithsäure über 200° erhitzt, so bläht sie sich unter Bräunung stark auf. Hierbei entwickeln sich zuerst Wasserdämpfe, dann geht ein Oel über, das zu einer gelblichen blättrig krystallinischen Masse erstarrt, während in der Retorte eine leichte, schwammige, braun gefärbte Masse zurückbleibt. Das Destillat ist das Anhydrid der Tetrahydrophthalsäure. Zur Darstellung desselben wurde das Gemisch von Hydro- und Isohydropyromellithsäure, wie man es durch Reduction der Pyromellithsäure bekommt, nach Entfernung aller unorganischen Beimengungen durch mehrmaliges Fällern mit Blei und Behandeln mit Schwefelwasserstoff, aus kleinen Retorten in Portionen von 10 Grm. über freiem Feuer destillirt. 180 Grm. Hydropyromellithsäure gaben auf diese Weise 80 Grm. Tetrahydrophthalsäureanhydrid, also 44 pC., während die Theorie 59 pC. erfordert.

Zur Reinigung des Anhydrids von einer demselben anhaftenden gelben öligen, ähnlich wie Hydrobenzoësäure riechenden Substanz kann man dasselbe aus kleinen Retorten destilliren. Man erhält dann die ersten Portionen beinahe weifs, die Operation ist aber mit so grossen Verlusten verbunden, dafs man sie besser vermeidet, wenn es nicht darauf ankommt, ein ganz reines Product zu erhalten. Ganz farblos erhält man sie übrigens noch leichter durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Das Anhydrid löst sich in concentrir-

ter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen ohne Zersetzung und wird durch Wasser daraus in grossen Blättern gefällt. Erhitzt man stärker, so wird es unter Gasentwicklung zersetzt, zu gleicher Zeit werden aber auch die Verunreinigungen zerstört, so dass auf Zusatz von Wasser der unangegriffene Theil des Anhydrids in vollständig farblosen Blättern herausfällt. Bildung von Phtal- oder Benzoësäure wurde dabei nicht bemerkt.

Das Anhydrid, nach dem Schmelzen wieder erstarrt, stellt eine weisse blätterig-krystallinische Masse dar, die bei 68° schmilzt, bei stärkerem Erhitzen zuerst in naphtalinähnlichen Blättchen sublimirt und dann in kleinen Mengen unverändert als schnell erstarrendes Oel überdestillirt. In Aether ist es leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten desselben in harten glänzenden Blättern. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem löst es sich, geht dabei aber in das viel leichter lösliche Hydrat über. Die Tetrahydrophthalsäure krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in grossen Blättern, die sich sehr leicht in Wasser lösen, bei 96 bis 100° schmelzen und dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallen.

Die Analyse der Säure und des Anhydrids ergab folgende Zahlen :

0,2110 Grm. der im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Säure gaben 0,4407 CO_2 und 0,1133 H_2O .

Die Formel $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	56,5	56,9.
H	5,9	5,9.

0,2347 Grm. des Anhydrids gaben 0,5417 CO_2 und 0,1150 H_2O .

Die Formel $\text{C}_8\text{O}_3\text{H}_8$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	63,1	62,95.
H	5,3	5,4.

Die Tetrahydrophthalsäure enthielt also 4 Atome Wasserstoff mehr wie die Bicarbonsäure des Benzols. Ihre Formel ist $C_6H_8(CO_2H_2)$ und die des Anhydrids $C_6H_8\left\{\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\right\}O$.

Die Tetrahydrophthalsäure giebt in wässeriger Lösung mit essigsaurem Baryt in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme einen aus Blättchen bestehenden, der in viel warmem Wasser löslich und durch Ammoniak nicht wieder fällbar ist. Mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak einen körnig-krystallinischen; ist die Lösung verdünnt, so erscheint der Niederschlag erst beim Kochen, er ist in Essigsäure leicht löslich. Mit Barytwasser in der Kälte sofort keinen Niederschlag, beim Kochen aber sogleich einen körnig-krystallinischen. Mit essigsaurem Kalk selbst in concentrirter Lösung in der Kälte keinen, beim Kochen einen aus ziemlich grossen parallelepipedischen Blättern bestehenden Niederschlag, der sich in viel Wasser löst und beim Kochen wieder ausfällt. Mit essigsaurem Zink in der Kälte keinen Niederschlag, in concentrirter Lösung beim Kochen einen aus krystallinischen Körnern bestehenden, zu Warzen vereinigten Niederschlag, der sich beim Erkalten nur zum Theil löst, in mehr Wasser aber löslich ist. In verdünnter Lösung beim Kochen einen aus sechsseitigen Blättchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Erkalten vollständig löst. Mit essigsaurem Kupfer in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen einen blaugrünen, aus kleinen concentrisch vereinigten Nadeln bestehenden, der beim Abkühlen sich nicht löst, auch nicht auf Zusatz von Essigsäure. Mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen zusammensinkt und in Essigsäure schwer löslich ist. Mit salpetersaurem Silber einen aus concentrisch gruppirten Nadeln und aus Blättchen bestehenden Niederschlag, der in heissem Wasser löslich und sehr beständig ist. Ammoniak giebt in der Lösung einen flockigen Niederschlag, der

sich in einem Ueberschufs löst. Verjagt man das Ammoniak durch Kochen, so scheidet sich das Salz unverändert in undeutlichen Blättern ab.

Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum in der Kälte keinen, in der Wärme einen krystallinischen Niederschlag, der sich in viel Wasser löst. Mit essigsaurem Kalk wie die Säure. Mit essigsaurem Zink in der Kälte keinen, in der Wärme einen krystallinischen Niederschlag. Mit Kupfervitriol in der Kälte keinen, in der Wärme einen bläulich-grünen, krystallinischen Niederschlag, der sich wie der der Säure mit essigsaurem Kupfer verhält. Mit Eisenvitriol in der Kälte keinen, in der Wärme ein wenig von einem bräunlichen, flockigen Niederschlag. Mit Eisenchlorid einen braunen flockigen Niederschlag, der sich in Wasser nicht löst. Mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen zu einem körnigen, aber immer noch voluminösen zusammensinkt. Mit salpetersaurem Silber einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Kochen zusammensinkt, ohne sich zu schwärzen.

Man sieht aus diesen Reactionen, daß die Tetrahydrophthalsäure in Bezug auf die Eigenschaften der Salze Aehnlichkeit mit den anderen Hydrosäuren besitzt, indem dieselben zum Theil in der Wärme weniger löslich sind, als in der Kälte. Sonst sind sie ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie krystallisiren.

Die Tetrahydrophthalsäure ist zweibasisch. Neutrales tetrahydrophthalsaures Baryum, durch Kochen des mit Chlorbaryum versetzten, in Wasser gelösten Ammoniaksalzes erhalten, ein schweres körnig-krystallinisches Pulver.

0,1268 Grm. der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0,0915 schwefelsauren Baryt.

Die Formel $C_8O_4H_8Ba + H_2O$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Ba	42,4	42,4.

Dieses Salz verlor bei 150° getrocknet 2,8 pC. Krystallwasser; dies entspricht einem Verlust von $\frac{1}{2}$ H₂O, auf obige Formel berechnet 2,8 pC.

Das *Bleisalz* mit der Säure und Bleizucker dargestellt.

0,2680 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0,1484 Grm. Pb.

Die Formel C₈O₄H₈Pb verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Pb	55,2	55,4.

Die Tetrahydrophthalsäure nimmt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff oder Natriumamalgam 2 Atome Wasserstoff auf und giebt die Hexahydrophthalsäure, mit Brom liefert sie die Brommalophtalsäure.

Hexahydrophthalsäure.

Erhitzt man Tetrahydrophthalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° einige Stunden auf 230°, so findet man in dem erkalteten Rohre in der von Jod braungefärbten Flüssigkeit eine beträchtliche Menge kleiner Krystalle. Durch Kochen mit Wasser von Jod befreit und nach mehrmaligem Umkrystallisiren werden dieselben in Form von kleinen farblosen, zu Gruppen verwachsenen Prismen erhalten. Dieselbe Substanz bekommt man bei der Behandlung von Tetrahydrophthalsäure mit Natriumamalgam. Der so gewonnene Körper krystallisirt zwar in Blättchen, besitzt aber sonst alle Eigenschaften des mit Jodwasserstoff dargestellten, so dafs an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Beobachtungen, die Herr Mizerski gemacht hat, zeigen übrigens, dafs die in Prismen krystallisirende Substanz durch häufiges Umkrystallisiren in Blätter verwandelt werden kann, so dafs die erstere Form wahrscheinlich durch die Gegenwart einer Verunreinigung bedingt wird.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

0,2377 Grm. der mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Substanz gaben 0,4845 CO_2 und 0,1520 H_2O .

Die Formel $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{12}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	55,8	55,6
H	7,0	7,1.

Die Substanz ist also Hexahydrophthalsäure und steht zur Phthalsäure in derselben Beziehung, wie die Hydromellithsäure zur Mellithsäure, d. h. es haben sich zu dem Benzol 6 Atome Wasserstoff addirt. Man hat hiernach folgende Reihe :

$\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_6$ Phthalsäure.

$\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_8$ Dihydrophthalsäure.

$\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$ Tetrahydrophthalsäure.

$\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{12}$ Hexahydrophthalsäure.

Dafs die Hexahydrophthalsäure sich wirklich von der Phthalsäure und nicht von einer isomeren Säure ableitet, ist von Mizerski*) bewiesen worden, welcher durch Erhitzen der mittelst Phthalsäure und Natriumamalgam nach Graebe und Born dargestellten Dihydrophthalsäure mit Jodwasserstoff bei einer Temperatur von 240 bis 250° genau dieselbe Substanz erhielt. Er fand nämlich dafür die Zusammensetzung 55,8 pC. C und 6,8 pC. H; berechnet 55,8 pC. C und 7,0 H, und dieselben Eigenschaften.

Die aus Tetrahydrophthalsäure mit Jodwasserstoffsäure gewonnene Substanz schmilzt bei 203 bis 205° ohne Veränderung, erstarrt beim Erkalten sofort in zu Gruppen vereinigten Prismen und schmilzt wieder bei 203 bis 205°. Hiernach scheint keine Anhydridbildung beim Schmelzen stattzufinden. Mizerski fand für die aus Dihydrophthalsäure gewonnene Säure den Schmelzpunkt 207°.

Die Hexahydrophthalsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem etwas leichter löslich und krystallisirt daraus beim

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 558.

Erkalten in schweren Kystallkörnern, die aus kleinen Prismen bestehen, oder in Blättchen.

Die wässrige Lösung der Hexahydrophthalsäure giebt mit essigsaurem Baryt in der Kälte keinen, in der Wärme einen schweren krystallinischen Niederschlag, der aus sternförmig gruppirten, an dem Ende schräg abgestumpften langen Nadeln besteht und in kalter Essigsäure löslich ist.

Mit Chlorbaryum in der Kälte und in der Wärme keinen Niederschlag. Mit essigsaurem Kalk in der Kälte keinen, in der Wärme einen Niederschlag, der aus Büscheln sehr feiner spitzer Nadeln besteht und in Essigsäure und viel heissem Wasser löslich ist. Mit essigsaurem Zink keine Fällung. Mit essigsaurem Kupfer in der Kälte sofort einen feinkörnigen, blaugrünen Niederschlag, der sich beim Erwärmen nicht verändert und in Essigsäure ziemlich leicht löslich ist. Mit essigsaurem Blei in der Kälte sofort einen amorphen Niederschlag, in der heissen Lösung einen schweren krystallinischen, aus Blättchen bestehenden, in Essigsäure löslich. Mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag. Mit Eisenvitriol einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in Essigsäure löst. Mit Eisenchlorid in der Kälte sofort einen hellen Niederschlag, der sich in Essigsäure löst.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen zusammenballt.

Die Hexahydrophthalsäure ist eine zweibasische Säure. Das Bleisalz, durch Zusatz von essigsaurem Blei zu einer heissen Lösung der Säure dargestellt, besitzt die Zusammensetzung $C_8O_4H_{10}Pb + H_2O$.

0,7065 Grm. des bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0805 Krystallwasser.

Die obige Formel verlangt :

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,5	4,3.

0,3716 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,3467 CO_2 und 0,0922 H_2O .

0,2567 Grm. derselben Substanz gaben 0,1398 Pb.

Die Formel $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{10}\text{Pb}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	25,46	25,44
H	2,6	2,7
Pb	54,9	54,4.

Brommalophtalsäure.

Setzt man Brom zu einer wässerigen Lösung von reiner Tetrahydrophthalsäure hinzu, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, wozu ungefähr ein Molekül nothwendig ist, so erhält man aus der gelb gefärbten Flüssigkeit beim Verdunsten im Vacuum weisse schwere Krystallkrusten von Brommalophtalsäure, die aus gut ausgebildeten kleinen rhombischen Prismen und Tafeln bestehen. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung findet eine ziemlich starke Erwärmung statt, es ist daher besser die Lösung etwas zu verdünnen. Will man die Brommalophtalsäure zur Darstellung der Tartrophthalsäure verwenden, so kann man die rohe Tetrahydrophthalsäure, wie sie bei der Destillation der Hydropyromellithsäure gewonnen wird, nehmen. Man erhält so beim Zusatz von 1 Molekül Brom eine dunkelrothe Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz gelbe Harztropfen fallen lässt, die offenbar durch die Einwirkung des Broms auf die Verunreinigungen der Tetrahydrophthalsäure entstehen.

Die Brommalophtalsäure ist in Wasser leicht löslich, die Lösung wird beim Eindampfen in der Wärme zersetzt. Bei 180° zersetzt sich die Substanz unter starker Bräunung, entwickelt viel Bromwasserstoff und giebt ein öliges Destillat von stechendem Geruch.

Die Analyse der Brommalophtalsäure gab folgende Zahlen :

I. 0,2803 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1920 Bromsilber.

II. 0,3073 Grm. derselben Substanz gaben 0,3928 CO₂ und 0,1227 H₂O.

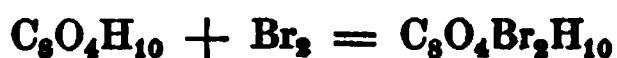
Die Formel C₈O₅BrH₁₁ + 1/2 H₂O verlangt :

	Berechnet	Gefunden
C	34,8	34,8
H	4,3	4,4
Br	29,0	29,2.

Da wegen der leichten Zersetzbarkeit der Bromsubstanz eine Bestimmung des Krystallwassers nicht hat stattfinden können, so könnte es zweifelhaft erscheinen, ob die Formel der Brommalophtalsäure C₈O₄BrH₉ + 1 1/2 H₂O oder C₈O₅BrH₁₁ + 1/2 H₂O ist. Die Bildung der Tartrophthalsäure beim Kochen derselben mit Baryt macht aber die zweite Formel wahrscheinlicher. In Bezug auf die Entstehung dieser Substanz könnte man zwei Ansichten haben, entweder wirkt das Brom substituierend und es addirt sich ein Wasser hinzu, wie es in folgenden Gleichungen ausgedrückt ist :



oder es addirt sich ein Molekül Brom zur Tetrahydrophthalsäure und das so entstandene Bromid wird dann durch das Wasser zersetzt, indem ein Bromatom als Bromwasserstoff austritt und durch OH ersetzt wird :



Die letztere Ansicht, welche übrigens mit der Annahme übereinstimmt, daß Brom und Wasser wie unterbromige Säure wirkt,



scheint mir die wahrscheinlichere.

Tartrophthalsäure.

Zur Darstellung der Tartrophthalsäure löst man das Anhydrid der Tetrahydrophthalsäure in kochendem Wasser, setzt zu der erkalteten Lösung auf einen Theil des Anhydrids etwas mehr als das gleiche Gewicht Brom, läßt einige Zeit stehen, verjagt das überschüssige Brom durch Einblasen von Luft in gelinder Wärme, verdünnt mit Wasser, filtrirt wenn sich dabei eine harzige Materie abscheidet, erwärmt das Filtrat im Wasserbade und setzt so lange Barythydrat hinzu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet. Dann concentrirt man die Flüssigkeit, filtrirt die abgeschiedenen Krystallblättchen in der Wärme ab und wäscht sie aus, bis in dem Waschwasser kein Brom mehr nachzuweisen ist. Das so erhaltene Barytsalz der Tartrophthalsäure wird durch Schwefelsäure zersetzt und die Lösung der Säure bis zu starker Concentration eingedampft.

Beim ruhigen Stehen krystallisirt die Säure dann in großen, farblosen, zu Gruppen vereinigten Prismen, die sich in Wasser leicht lösen.

Diese Krystalle enthalten 2 Krystallwasser, welche sie schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum vollständig verlieren.

Eine Probe verlor nämlich im Vacuum :

12,67 pC. Wasser, darauf auf 100° erhitzt noch 0,14 pC., im Ganzen also 12,81 pC. Wasser, während die Formel $C_8O_6H_{12} + 2H_2O$ 15 pC. Krystallwasser verlangt.

Die getrocknete Substanz schmilzt bei 178 bis 180° unter Zersetzung, jedoch ohne sich zu bräunen, bei höherer Temperatur destillirt eine syrupartige Flüssigkeit über, während nur ein geringer Rückstand bleibt. In dem Destillat wurde unveränderte Tartrophthalsäure aufgefunden, die dieselbe begleitenden Zersetzungsproducte wurden jedoch nicht untersucht.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2529 Grm. der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz gaben 0,4331 CO_2 und 0,1377 H_2O .

II. 0,2095 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,3625 CO_2 und 0,1148 H_2O .

Die Formel $\text{C}_8\text{O}_6\text{H}_{12}$ verlangt :

	Berechnet	I.	II.
C	47,1	46,7	47,3
H	5,9	6,0	6,1.

Die Tartrophthalsäure giebt in wässeriger Lösung mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, mit essigsaurem Baryt, sowie mit Barythydrat dünne, seidenglänzende Blättchen, die sich in Essigsäure und vielem heissem Wasser lösen.

Mit essigsaurem Kalk in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen sofort ein krystallinischer, aus kurzen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht löst. Mit essigsaurem Zink in der Kälte und in der Wärme keine Fällung. Mit essigsaurem Kupfer in der Kälte keinen, in der Wärme einen sehr geringen Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löst. Mit essigsaurem Blei in der Kälte sofort einen in der Wärme sich zusammenballenden, aus Büscheln feiner Nadeln bestehenden Niederschlag, der in heisser Essigsäure löslich ist. Mit salpetersaurem Silber in der Kälte sofort einen feinkörnigen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erhitzen zusammenballt, aber nicht schwärzt. Mit Eisenvitriol in der Kälte und in der Wärme keine Fällung, mit Eisenchlorid in der Kälte keinen Niederschlag, in der Wärme färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure verhält sich sonst gegen die obigen Reagentien wie die freie Säure, nur giebt sie mit essigsaurem Blei einen flockigen Niederschlag.

Die Tartrophthalsäure ist zweibasisch.

Das durch Vermischen einer heissen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei erhaltene, in Nadeln krystallisirende Bleisalz gab folgende Zahlen :

I. 0,6667 Grm. der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz verloren bei 120° 0,0312 Krystallwasser.

II. 0,2592 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1298 Pb.

Die Formel $C_8O_6PbH_{10} + H_2O$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4,2	4,7.

Die Formel $C_8O_6PbH_{10}$ verlangt :

	Berechnet	Gefunden
Pb	50,6	50,1.

Die Tartrophthalsäure hat die Formel einer Hexahydrophthalsäure, in der zwei Wasserstoffatome durch zwei Hydroxyle vertreten sind. Diese Formel drückt auch wirklich die Constitution derselben aus, da sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Hexahydrophthalsäure liefert.

Theoretisches.

Die Constitution der Hexahydrophthalsäure kann nicht zweifelhaft sein, weil sie durch directe Reduction der Phtalsäure gewonnen ist. Eben so sicher ist es, daß die beiden Carboxyle in der Tetrahydrophthalsäure und ihren Abkömmlingen dieselbe Stellung einnehmen, wie in der Phtalsäure, weil die Tetra- in die Hexahydrophthalsäure übergeführt werden kann. Der einzige Punkt, der noch zu erörtern bleibt, ist die Frage, an welcher Stelle die vier Wasserstoffatome sich an das Benzol der Phtalsäure angelagert haben. Man sieht nämlich leicht ein, daß es zwei isomere Säuren von der Formel der Tetrahydrophthalsäure geben muß, von denen die eine so beschaffen ist, daß die vier Wasserstoffatome an den beiden Kohlenstoffpaaren sitzen, welche nicht mit Carboxylen behaftet sind, während bei den anderen zwei Wasserstoffatome an dem mit Carboxylen verbundenen und zwei an einem andern Paare befindlich sind.

Es ist nun wahrscheinlich, daß die Tetrahydrophthalsäure der ersten Form entspricht, weil die Bihydrophthalsäure, welche,

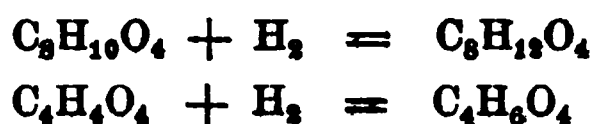
wie man ohne Bedenken mit Graebe und Born annehmen kann, die beiden Wasserstoffe an den mit Carboxylen behafteten Kohlenstoffatomen enthält, nicht ohne Zersetzung flüchtig ist, während die Tetrahydrophthalsäure ein leicht flüchtiges Anhydrid giebt. Einen sichern Beweis würde man aber erst dann besitzen, wenn es gelänge, die Reduction der Dihydrophthalsäure nur bis zur Bildung einer Tetrahydrophthalsäure zu führen; die so erhaltene Säure würde, wenn die obige Annahme richtig ist, mit der beschriebenen Tetrahydrophthalsäure isomer, im anderen Falle aber identisch sein..

Für die Ansicht, daß die mit Carboxylen behafteten Kohlenstoffatome in der Tetrahydrophthalsäure nicht mit Wasserstoff verbunden sind, spricht ferner noch die Leichtigkeit, mit der sich Wasserstoff und Brom hinzuaddiren und die vollständige Uebereinstimmung in dem Verhalten der Säuren dieser Gruppen mit der Weinsäurereihe.

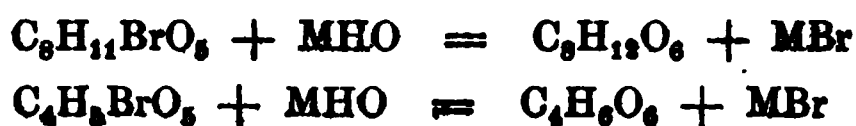
Vergleicht man die entsprechenden Substanzen in diesen beiden Gruppen, so erhält man folgende Zusammenstellung :

Hexahydrophthalsäure	$C_8H_{12}O_4$	$C_4H_6O_4$	Bernsteinsäure
Tartrophthalsäure	$C_8H_{12}O_6$	$C_4H_6O_6$	Weinsäure
Brommalophthalsäure	$C_8H_{11}BrO_6$	$C_4H_5BrO_6$	Bromäpfelsäure
Tetrahydrophthalsäure	$C_8H_{10}O_4$	$C_4H_4O_4$	Maleïnsäure.

Die auf einer horizontalen Linie befindlichen Glieder dieser beiden Reihen zeigen nicht nur die constante Differenz C_4H_6 in ihrer Zusammensetzung, sondern auch die vollständigste Uebereinstimmung in ihren Reactionen, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht :



Tetrahydrophthalsäure giebt bei der Reduction Hexahydrophthalsäure, Maleïnsäure Bernsteinsäure;



Brommalophtalsäure mit einer Base behandelt giebt Tartrophthalsäure, Bromäpfelsäure Weinsäure;

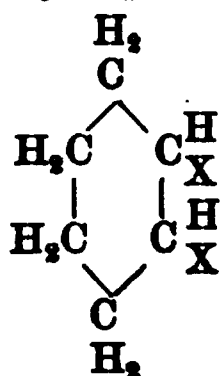


Tartrophthalsäure mit Jodwasserstoff erhitzt giebt Hexahydrophthalsäure, Weinsäure liefert Bernsteinsäure.

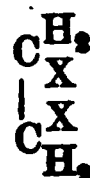
Diese Uebereinstimmung erscheint nicht auffallend, wenn man die Formeln der Hexahydrophthalsäuregruppe nach der oben ausgesprochenen Ansicht entwickelt. Es stellt sich dabei nämlich die vollständigste Analogie mit der Bernsteinsäurereihe heraus, wie man am deutlichsten sieht, wenn man in den folgenden Formeln die Zone herausgreift, welche die Carboxyle und die daran sitzenden Kohlenstoffatome umfaßt :



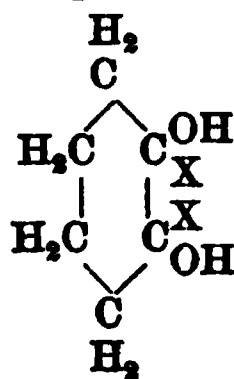
Hexahydrophthalsäure



Bernsteinsäure



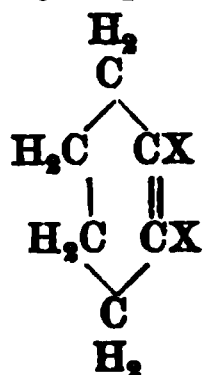
Tartrophthalsäure



Weinsäure



Tetrahydrophthalsäure



Maleïnsäure



Ehe ich dieses Kapitel beschliesse, möchte ich noch erwähnen, daß ich mich vergeblich bemüht habe, aus der Tetrahydrophthalsäure durch Abspaltung von 2 CO₂ den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff C₆H₁₀ darzustellen. Bei der Hexahydrophthalsäure verhinderte mich Mangel an Material daran, was ich um so mehr bedauere, als die Untersuchung des möglicher Weise daraus abscheidbaren Benzolhexylens für die Theorie der aromatischen Gruppe von besonderer Wichtigkeit sein dürfte.

Schließlich spreche ich Herrn Dr. Ulrich meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung aus, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Berlin, Laboratorium der Gewerbeacademie, April 1872.

Ueber das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer;

von *Rud. Fittig* und *Eugen Ostermayer*.

(Eingelaufen den 14. Februar 1873.)

Das Material, aus welchem wir den im Folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoff isolirten, war ein als „neutrales, zwischen 300 und 400° überdestillirendes Theeröl“ bezeichnetes dickflüssiges Liquidum von dunkler Farbe, von dem uns Herr Dr. Greiff in Ehrenfeld bei Cöln mit grosser Liberalität eine ansehnliche Quantität zur Verfügung gestellt hatte. Dasselbe war in der Fabrik der Herren Weiler und Comp. durch Destillation von Steinkohlentheer als Nebenproduct bei der Anthracengewinnung erhalten. Bei längerem Stehen hatte sich daraus eine kleine Menge eines festen Kohlenwasserstoffs abgeschieden, der sich bei näherer Untersuchung als verschieden vom Anthracen und allen anderen bekannten Kohlenwasserstoffen erwies. Um von diesem eine grössere Menge zu gewinnen, wurde das ganze Theeröl in einzelnen kleineren Portionen fractionirt destillirt, dabei zuerst mit Thermometer bis über 300° abdestillirt, dann das Thermometer fortgenommen und das jetzt Uebergehende in mehreren Portionen gesondert aufgefangen. Beim Abkühlen auf 0° schieden fast sämtliche über 300° erhaltene Fractionen, vorzugsweise aber die mittleren, Krystalle ab, ja letztere erstarrten in der Regel zu einem dicken Brei. Den flüssig gebliebenen Theil liessen wir von Filtrirpapier aufsaugen und pressten die feste Masse wiederholt zwischen frischem Filtrirpapier stark. So wurde eine hellgelbe krystallinische Masse erhalten, die ausser dem neuen Kohlenwasserstoff noch andere Körper, namentlich Anthracen

enthielt. Durch sehr oft wiederholte partielle Krystallisation aus Alkohol gelang es uns, das in Alkohol schwerer lösliche Anthracen fast vollständig zu entfernen und den neuen Kohlenwasserstoff so rein zu erhalten, daß der Schmelzpunkt 97 bis 99° sich weder durch weiteres Umkrystallisiren, noch durch Umsublimiren änderte.

- I. 0,2011 Grm. des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs gaben 0,6904 $\text{CO}^2 = 0,1883 \text{ C}$, und 0,1074 $\text{H}^2\text{O} = 0,01193 \text{ H}$.
- II. 0,1088 Grm. gaben 0,3714 $\text{CO}^2 = 0,10202 \text{ C}$, und 0,057 $\text{H}^2\text{O} = 0,00633 \text{ H}$.
- III. 0,1795 Grm. des aus dem nachher zu beschreibenden Chinon durch Erhitzen mit Zinkstaub regenerirten Kohlenwasserstoffs gaben 0,619 Grm. $\text{CO}^2 = 0,16882 \text{ C}$, und 0,093 $\text{H}^2\text{O} = 0,01033 \text{ H}$.

Gefunden						
			I.	II.	III.	
			93,63	93,77	94,06	
			5,93	5,82	5,76	
Berechnet			Berechnet			
C ¹⁴	168	94,38		C ¹⁶	192	94,12
H ¹⁰	10	5,62		H ¹²	12	5,88
	178	100,00			204	100,00.

Diese Analysen geben über die Formel, nach welcher der Kohlenwasserstoff zusammengesetzt ist, keinen sicheren Aufschluß, da den beiden Formeln $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ und $\text{C}^{16}\text{H}^{12}$ nahezu dieselbe procentische Zusammensetzung entspricht. Wir hielten im Anfang die Formel $\text{C}^{16}\text{H}^{12}$ für wahrscheinlicher, weil sich ihr die gefundenen Zahlen etwas besser anpaßten; das genauere Studium der Derivate des neuen Kohlenwasserstoffs aber macht es unzweifelhaft, daß die Formel $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$ die richtige und demnach der Kohlenwasserstoff isomerisch mit dem Anthracen ist. Wir nennen denselben *Phenanthren*.

Das Phenanthren ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Aus verdünnten alkoholischen Lö-

sungen krystallisirt es in Blättchen, die in reinem Zustande stark glänzend und völlig farblos sind, denen aber, eben so wie dem Anthracen, sehr hartnäckig eine schwach gelbe Farbe anhaftet. Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Eisessig lösen das Phenanthren schon in der Kälte leicht. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 99 und 100° *). Schon bei niedriger Temperatur sublimirt es in glänzenden farblosen Blättchen, während sein Siedepunkt weit über 300° liegt und aus diesem Grunde von uns nicht genauer bestimmt wurde.

Pikrinsäure-Phenanthren. — Wird eine kalte gesättigte Lösung von Phenanthren in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von Pikrinsäure versetzt, so bleibt das Gemisch Anfangs klar, aber nach kürzerer oder längerer Zeit scheiden sich daraus rothe nadelförmige Krystalle ab, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem, sowie in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 143°. Durch wässriges Ammoniak wird sie leicht unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffs zersetzt. Sie besteht, wie die folgende Analyse zeigt, aus gleichen Moleculen Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure $C^{14}H^{10} + C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OH$.

0,6932 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung gaben nach der Zersetzung mit Ammoniak 0,3034 Kohlenwasserstoff = 43,77 pC.
Die Formel $C^{14}H^{10} + C^6H^2(NO^2)^3 \cdot OH$ verlangt 43,73 pC.

Einwirkung von Brom auf das Phenanthren. — Wenn man zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs in Aether tropfen-

*) Der Schmelzpunkt des reinen, aus der Pikrinsäureverbindung abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffs fällt scharf mit dem Siedepunkt des Wassers zusammen. Die im Haarröhrchen befindliche Probe blieb in schwach siedendem Wasser ganz fest, sobald aber das Wasser in wallendes Sieden gerieth, schmolz sie vollständig. Der Siedepunkt des Wassers ist in Tübingen wenig über 99°.

weise Brom hinzusetzt, bis die Flüssigkeit durch einen kleinen Ueberschuß roth gefärbt ist, so entwickeln sich höchstens Spuren von Bromwasserstoff und aus der Lösung scheiden sich beim Stehen, rascher beim Abkühlen schwach gefärbte Krystalle, meistens vierseitige Säulen ab, welche durch Waschen mit wenig Aether farblos werden. Die Analyse dieser Verbindung ergab die Formel $C^{14}H^{10}Br^2$. Es lagert sich demnach direct ein Molecul Brom an das Phenanthrenmolecul an.

I. 0,2188 Grm. gaben $0,3971 CO^2 = 0,1083 C$, und $0,0612 H^2O = 0,0068 H$.

II. 0,1613 Grm. gaben $0,1798 AgBr = 0,07651 Br$.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	49,70	49,50
H^{10}	10	2,96	3,11
Br^2	160	47,34	47,43
	338	100,00.	

Diese Bromverbindung ist sehr unbeständig und läßt sich nicht unverändert aufbewahren. Schon nach kurzer Zeit fängt sie an Bromwasserstoff abzugeben und geht allmählig in eine graue Masse über. Alkoholisches Kali löst sie unter Zersetzung. Es bildet sich Bromkalium und Wasser scheidet aus der Lösung einen gelblichen Niederschlag ab, der aus Alkohol in völlig farblosen silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Diese erwiesen sich bromfrei, schmolzen bei 96^0 und bestanden demnach sehr wahrscheinlich aus dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff.

Neben diesem Additionsproduct entsteht gleichzeitig, aber in sehr geringer Menge, eine andere in Nadeln krystallisirende, weit beständigere Verbindung, über deren Zusammensetzung wir Nichts angeben können, weil wir eine zu geringe Quantität davon erhielten. Wahrscheinlich ist sie ein Substitutionsproduct des Phenanthrens, aber es ist auch möglich, daß sie

ihre Entstehung nur einer geringen Verunreinigung des angewandten Kohlenwasserstoffs verdankt.

Oxydationsproducte des Phenanthrens.

1. *Phenanthren-Chinon* $C^{14}H^8O^2$. — Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Chromsäure auf eine Lösung von Phenanthren in Eisessig, aber leichter erhält man sie, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einem Gemisch von 1 Th. saurem chromsaurem Kalium, $1\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärts gerichteten Kühler gelinde erwärmt. Es tritt dann bald eine ziemlich lebhafte Reaction ein, die auch ohne weitere Zufuhr von Wärme fortschreitet. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und der Kohlenwasserstoff verwandelt sich in eine orangegelbe Masse, die im Wesentlichen aus dem Chinon des Phenanthrens besteht. Diesem ist aber, wenn nicht absolut reiner Kohlenwasserstoff angewandt wird, eine kleine Menge einer in hellgelben Nadeln krystallisirenden Substanz beigemengt, welche bei genauerer Untersuchung leicht als Anthrachinon erkannt wurde. Sie besaß die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des Anthrachinons und lieferte mit Zinkstaub destillirt reines Anthracen. Das Anthrachinon ist aber kein Oxydationsproduct des Phenanthrens, sondern rührt augenscheinlich von einer Verunreinigung desselben mit einer kleinen Menge Anthracens her; denn als wir den durch sehr häufiges Uinkrystallisiren gereinigten, constant schmelzenden Kohlenwasserstoff anwandten, entstand kein Anthrachinon. Zur Bereitung des Phenanthrenchinons ist es jedoch nicht erforderlich, daß der Kohlenwasserstoff absolut rein und frei von Anthracen ist, weil man das neue Chinon durch partielle Krystallisation aus Alkohol, oder besser aus einem Gemisch von gleichen Volumen Eisessig und Wasser leicht von Anthra-

chinon trennen kann. Bei der Analyse des so gereinigten Phenanthrenchinons wurden folgende Zahlen erhalten.

- I. 0,2227 Grm. gaben 0,6595 CO^2 = 0,17986 C, und 0,079 H^2O = 0,00878 H.
 II. 0,2096 Grm. gaben 0,6203 CO^2 = 0,16917 C, und 0,0762 H^2O = 0,00847 H.
 III. 0,161 Grm. gaben 0,4751 CO^2 = 0,12957 C, und 0,0505 H^2O = 0,00561 H.

	Berechnet		Gefunden		
	I.	II.	III.		
C ¹⁴	168	80,77	80,76	80,71	80,48
H ⁸	8	3,85	3,94	4,04	3,48
O ²	32	15,38	—	—	—
	208	100,00.			

Die Verbindung ist demnach isomerisch mit dem Anthrachinon, von dem sie sich aber durch ihre Farbe und alle sonstigen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheidet. Während das Anthrachinon in reinem Zustande sich aus seinen Lösungen in fast farblosen, höchstens schwach gelb gefärbten Krystallen abscheidet, bildet das Phenanthrenchinon unter gleichen Verhältnissen orangefarbige, zolllange, büschelförmig vereinigte Nadeln. Es ist in Alkohol, namentlich in heissem, leichter löslich als das Anthracen. In Aether löst es sich schwer, in Benzol und in Eisessig dagegen leicht. Auch in siedendem Wasser ist es etwas löslich. Es schmilzt bei 198° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen unter theilweiser Zersetzung in glänzenden, durchsichtigen, orangerothen Tafeln. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit dunkelgrüner Farbe. Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder ab. Erwärmt man aber mit concentrirter Schwefelsäure, so findet Zersetzung statt. — Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam darauf ein, rascher beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° . Bei Anwendung von zwei Moleculen Brom auf ein Molecul des Chinons

entsteht eine in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliche Verbindung, welche deshalb schwer in guten Krystallen zu erhalten ist. Sie scheint das Disubstitutionsproduct zu sein. — Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Phenanthrenchinon ein, erhitzt man letzteres aber mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° , so löst es sich und beim Erkalten scheiden sich fast völlig farblose glänzende Nadeln ab, die offenbar das dem Chinon entsprechende Hydrochinon sind. An der Luft verändert sich diese Verbindung äußerst rasch, schon während des Abfiltrirens färbt sie sich erst röthlich, dann braun, weshalb es kaum möglich ist, sie in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu erhalten. — Das isomere Anthrachinon wird nach Graebe und Liebermann durch schweflige Säure nicht reducirt. — Durch Erhitzen mit Zinkstaub läßt sich das Phenanthrenchinon wieder zu Phenanthren reduciren, jedoch ist dazu eine höhere Temperatur als zur Reduction des Anthrachinons erforderlich. Das Product, welches wir bei dieser Operation zuerst erhielten, war, obwohl es eine lange Schicht von stark erhitztem Zinkstaub hatte passiren müssen, doch noch roth gefärbt und enthielt augenscheinlich noch unzersetztes Chinon. Es wurde deshalb nochmals mit Zinkstaub in derselben Weise behandelt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden glänzende Blättchen erhalten, die bei 97° schmolzen, alle Eigenschaften des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs besaßen und bei der Oxydation wieder in das so sehr charakteristische Phenanthrenchinon übergingen. Die Analyse des so erhaltenen Kohlenwasserstoffs ist schon oben (S. 362) mitgetheilt.

2. *Diphensäure* $C^{14}H^{10}O^4$. Bei der Darstellung des Chinons aus dem Phenanthren nach der oben beschriebenen Methode bildete sich immer gleichzeitig eine kleine Menge einer

farblosen organischen Säure, welche sich, wenn das Chinon noch warm abfiltrirt wird, aus dem Filtrat beim Erkalten abscheidet. Die Quantität, in welcher diese Säure auftrat, hing von der Dauer des Erhitzens ab, je länger letzteres fortgesetzt wurde, um so weniger Chinon und um so mehr Säure wurde erhalten. Daraus folgt direct, daß die Säure ein weiteres Oxydationsproduct des anfänglich gebildeten Chinons sein muß, und in der That gelang es sehr leicht, das ganz reine Chinon durch Erwärmen mit der nach den oben angegebenen Verhältnissen bereiteten Oxydationsmischung in diese Säure zu verwandeln. Dadurch unterscheidet sich das Phenanthrenchinon ganz wesentlich von dem isomeren Anthrachinon, welches, wie wir uns durch einen directen Versuch überzeugt haben, einen ganzen Tag lang mit derselben Oxydationsmischung gekocht werden kann, ohne daß es die geringste Veränderung erleidet und ohne daß sich die Farbe der Chromsäurelösung ändert. Diese Verschiedenheit macht es möglich, zur Darstellung der Säure die bei der Reinigung des Phenanthrens durch Umkrystallisiren erhaltenen höher schmelzenden Nebenproducte, die im Wesentlichen aus einem Gemenge von Phenanthren und Anthracen bestehen, zu verwerthen. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Säure ein weiteres Oxydationsproduct des Phenanthrenchinons ist und ihre wesentlichen Eigenschaften studirt hatten, wandten wir zur Bereitung größerer Quantitäten den unreinen, zwischen 100 und 110° schmelzenden Kohlenwasserstoff an. Je 15 Grm. davon wurden mit einem Gemisch von 60 Grm. saurem chromsaurem Kalium, 90 Grm. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärts gerichteten Kühler zum Sieden erhitzt. Dabei entwickelte sich namentlich Anfangs ziemlich viel Kohlensäure, welche vielleicht ihre Entstehung einer anderweitigen Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs verdankt. Nach etwa einer Stunde war dem Anschein nach

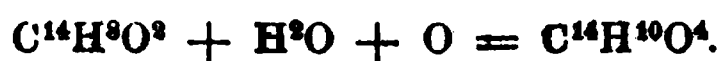
die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs in Chinon verwandelt. Es erwies sich vortheilhaft, jetzt die Operation zu unterbrechen, das Chinon abzufiltriren und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von einer gleichzeitig gebildeten chromhaltigen amorphen Masse zu trennen. So erhielt man ein Gemenge von Phenanthrenchinon und Anthrachinon, welches gepulvert und dann in derselben Weise mit einer neuen Oxydationsmischung behandelt wurde. Nach etwa drei Stunden war die orangerothe Farbe des Phenanthrenchinons verschwunden und die Masse nahezu farblos geworden. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und der Rückstand auf dem Filtrum mit Ammoniak behandelt. Dabei blieb reines Anthrachinon zurück und aus der ammoniakalischen Lösung schied Salzsäure die neue Säure in ziemlich reinem Zustande ab. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser durch Ueberführen in das gut krystallisirende Baryumsalz und Zersetzen dieses mit Salzsäure läßt sie sich leicht vollständig reinigen.

Wir bezeichnen diese Säure mit dem Namen *Diphensäure*. Ihre Analyse ergab die Formel $C^{14}H^{10}O^4$.

0,159 Grm. gaben $0,404 CO^2 = 0,1102 C$, und $0,0605 H^2O = 0,00672 H$.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	69,42	69,31
H^{10}	10	4,18	4,22
O^4	64	26,45	—
	242	100,00,	

Die Bildung dieser Säure aus dem Phenanthrenchinon erfolgt nach der Gleichung :



Die Diphensäure ist in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung erhält man sie bei rascher Ab-

scheidung in farblosen glänzenden Blättchen, bei langsamer Abscheidung in gut ausgebildeten, völlig durchsichtigen compacten Krystallen, welche dem Anschein nach monokline Säulen sind. In der letzteren Form krystallisirt sie auch beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung. Diese Krystalle sind wasserfrei. Einmal jedoch erhielten wir beim freiwilligen Verdunsten einer wässerig-alkoholischen Lösung sehr große, prachtvoll ausgebildete glänzende und durchsichtige Krystalle, welche an der Luft schon nach ganz kurzer Zeit zu verwittern begannen und welche zwei Molecule Krystallwasser enthielten. Die Bildung dieser wasserhaltigen Krystalle scheint indess von ganz bestimmten Umständen und sehr wahrscheinlich von den Temperaturverhältnissen abzuhängen; den bei mehreren späteren Versuchen, sie wieder zu erhalten, bildeten sich nur die wasserfreien Krystalle. Der Schmelzpunkt der reinen Säure wurde constant bei 226° gefunden. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in schönen langen durchsichtigen Nadeln, welche gleichfalls bei 226° schmelzen; wird sie indess über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so färbt sie sich dunkel und zersetzt sich unter Gasentwicklung.

Die Diphensäure ist, wie das Studium ihrer Salze zeigt, eine wohlcharakterisirte zweibasische Säure. Es kommt ihr demnach die Formel $C^{12}H^8 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ zu.

Diphensaures Baryum $C^{14}H^8O^4Ba + 4H^2O$ wurde durch Neutralisiren der in heißem Wasser gelösten Säure mit kohlensaurem Baryum und Verdunsten der Lösung erhalten. Es krystallisirt in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen, welche sehr wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. An trockener Luft verwittert es ziemlich rasch. In Wasser ist es leicht löslich.

0,231 Grm. verloren bei 120° 0,037 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4Ba$	377	83,96	—
$4 H^2O$	72	16,04	16,02
	449	100,00.	

0,379 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,233 $SO^4Ba = 0,137 Ba$.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4$	240	63,66	—
Ba	137	36,34	36,15
	377	100,00.	

Diphensaures Calcium $C^{14}H^8O^4Ca + 2\frac{1}{2}H^2O$ wurde wie das Baryumsalz bereitet. Es ist leichter löslich als dieses und wurde nicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

0,3587 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,049 Wasser und gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1485 $SO^4Ca = 0,04368 Ca$.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4$	240	73,84	—
Ca	40	12,31	12,18
$2\frac{1}{2}H^2O$	45	13,85	13,66
	325	100,00.	

Diphensaures Magnesium $C^{14}H^8O^4Mg + 4H^2O$ krystallisirt aus der mit kohlensaurem Magnesium neutralisirten und auf ein kleines Volum verdampften Lösung der Säure in farblosen blätterigen Krystallen.

0,6435 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 180° 0,1407 H^2O .

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4Mg$	264	78,57	—
$4 H^2O$	72	21,43	21,86
	336	100,00.	

0,3875 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,161 $P^2O^7Mg^2 = 0,03481 Mg$.

	Berechnet		Gefunden
$C^{14}H^8O^4$	240	90,91	—
Mg	24	9,09	8,98
	264	100,00.	

Diphensaures Silber $C^{14}H^8O^4Ag^2$ scheidet sich auf Zusatz von Silberlösung zu der Lösung eines der anderen Salze als ein weißer voluminöser, in viel heißem Wasser löslicher Niederschlag ab.

I. 0,1748 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0831 Ag.

II. 0,175 Grm. gaben $0,2374 CO^2 = 0,06474 C$, und $0,0347 H^2O = 0,00385 H$.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	36,84	36,99
H^8	8	1,76	2,20
Ag^2	216	47,36	47,54
O^4	64	14,04	—
	456	100,00.	

Verhalten der Diphensäure beim Erhitzen mit Kalk. —

Die Zusammensetzung der Diphensäure $C^{12}H^8 \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ macht es sehr wahrscheinlich, daß sie in naher Beziehung zum Diphenyl steht und als eine von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Dicarbonsäure, als $\begin{smallmatrix} C^6H^4 \cdot CO \cdot OH \\ | \\ C^6H^4 \cdot CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ aufzufassen ist.

Um diese Vermuthung zu prüfen mengten wir die trockene Säure sehr innig mit überschüssigem gebranntem Kalk und erhitzen das Gemenge in einer Glasröhre. Wir hofften auf diese Weise die Säure glatt in Diphenyl und Kohlensäure zu spalten. Die Zersetzung erfolgte leicht und dem Anschein nach glatt. Es destillirte ein röthlich gefärbtes Oel, welches in den kälteren Theilen der Röhre und in der Vorlage sehr bald erstarrte und den charakteristischen Geruch des Diphenyls besaß. Als wir das Product aber in Alkohol lösten und die Lösung verdunsten ließen, schieden sich große gelbgefärbte blätterige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt 13 bis 14° höher als der des Diphenyls lag. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Neben diesem

Körper, welcher unzweifelhaft das Hauptproduct der Zersetzung ist, war in dem Rohproduct eine kleine Menge eines rothen Körpers enthalten, den man leicht entfernen kann, wenn man zum Umkrystallisiren verdünnten Alkohol anwendet. Dabei bleibt er ungelöst und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in hellgelb gefärbten Nadeln ab.

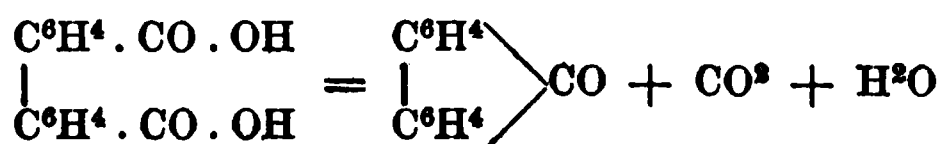
Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C^{13}H^8O$.

I. 0,1633 Grm. gaben 0,517 $CO^2 = 0,141$ C, und 0,0679 $H^2O = 0,00754$ H.

II. 0,1573 Grm. gaben 0,497 $CO^2 = 0,13554$ C, und 0,0645 $H^2O = 0,00717$ H.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^{13}	156	86,67	86,34	86,17
H^8	8	4,44	4,62	4,55
O	16	8,89	—	—
	180	100,00.		

Die Zersetzung der Diphensäure war demnach der Gleichung :



entsprechend erfolgt, wenn ihr die oben angenommene Constitutionsformel zukommt. Diese Zersetzung ist vollkommen analog derjenigen, welche die einbasischen Säuren bei der Ketonbildung erleiden :



2 Mol. Essigsäure.

Wir wollen deshalb der neuen Verbindung, auf deren Constitution wir später zurückkommen werden, einstweilen den Namen *Diphenylenketon* geben.

Das Diphenylenketon ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen hellgelben, völlig durchsichtigen Tafeln, seltener

in dicken compacten Krystallen; aus wässerigem Alkohol, worin es schwerer löslich ist, scheidet es sich beim Erkalten in kleinen gelben Nadeln oder Blättchen ab. Die gelbe Farbe ist der Verbindung eigen und rührt nicht von einer Verunreinigung her. Sie schmilzt constant bei 83,5 bis 84° und siedet bei über 300° ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen läßt sie sich, wenngleich nicht sehr leicht, destilliren. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön weinrother Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Wasser unverändert wieder ab, wird aber die Lösung in Schwefelsäure erhitzt, so bleibt sie bei nachherigem Zusatz von Wasser klar.

Eine sehr interessante Zersetzung erleidet das Diphenylketon, wenn man es in kleinen Portionen in geschmolzenes Kalihydrat einträgt. Einen Augenblick bleibt es auf der Oberfläche als dunkelgefärbtes Oel, rührt man jetzt aber um, so verwandelt es sich fast momentan in eine harte krystallinische gelbbraune Masse, die in dem geschmolzenen Kalihydrat schwimmt und sich selbst bei längerem Rühren nicht damit mischt. Wird die erkaltete Masse nachher mit wenig Wasser übergossen, so scheiden sich rein weiße Flocken ab, die aber beim Erwärmen sich leicht lösen. Läßt man die so erhaltene klare und vollkommen farblose Lösung erkalten, so gesteht sie vollständig zu einem Brei von weichen atlasglänzenden Nadeln. Diese sind in Wasser sehr leicht löslich, aber in kalter Kalilauge fast vollständig unlöslich und bestehen aus dem Kaliumsalz einer neuen Saure, welche sich auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in farblosen, rasch krystallinisch erstarrenden Oeltropfen abscheidet. Zur vollständigen Reinigung haben wir diese Säure zunächst in ihr Calciumsalz verwandelt und sie aus diesem mit Salzsäure wieder abgeschieden.

Die Analyse ergab die Formel $C^{18}H^{10}O^2$:

0,1527 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4416 CO^2 =
0,12044 C, und 0,0738 H^2O = 0,0082 H.

	Berechnet		Gefunden
C ¹⁸	156	78,78	78,87
H ¹⁰	10	5,05	5,37
O ²	32	16,17	—
	198	100,00.	

Die Bildung dieser Säure erfolgt demnach durch directe Vereinigung von einem Molecul Diphenylenketon mit einem Molecul Kalihydrat :



und wenn der ersteren Verbindung die oben angenommene

Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \text{CO}$ zukommt, so muß die Säure nach der

Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ constituiert, also Phenylbenzoësäure, die

Monocarbonsäure des Diphenyls sein.

Die neue Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim Erkalten in kleinen, völlig farblosen, verästelten, dem Reife ähnlichen Krystallaggregaten. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem farblosen Oel. Im Haarröhrchen schmilzt sie constant zwischen 110 und 111°. Läßt man die geschmolzene Säure in dem Bade langsam erkalten, so geht sie meistens wieder in den krystallinischen Zustand über, nimmt man die Probe aber aus dem Bade heraus, damit sie rascher erkalte, oder erhitzt man eine gröfsere Menge von Säure in einer offenen Röhre zum Schmelzen und läßt darauf rasch erkalten, so erhält man eine durchsichtige, völlig farblose, zähe, klebrige Masse, die tagelang in diesem Zustande bleibt und erst beim Rühren mit einem Platindraht langsam wieder fest und krystallinisch wird, dann aber genau denselben Schmelzpunkt wie vorher besitzt. Es erinnert dieses Verhalten der Säure sehr an das des Schwefels.

Von den Salzen dieser Säure haben wir bis jetzt nur das *Calciumsalz* etwas genauer untersucht. Man erhält dasselbe leicht durch Kochen der Säure mit Wasser und Kalkspathpulver. Es ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt bei geeigneter Concentration in hübschen Gruppen von kleinen farblosen Krystallen. Einmal abgeschieden löst sich das Salz selbst in siedendem Wasser nur langsam auf, erfordert sehr viel Wasser und die so erhaltene Lösung scheidet erst, nachdem sie wieder durch Eindampfen concentrirt ist, Krystalle ab.

Die Analyse dieses Salzes ergab die Formel $(C^{18}H^9O^2)^2Ca + 2H^2O$. \

0,1544 Grm. des durch dreitägiges Stehen über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 133° 0,0117 Wasser und gaben $0,0426 SO^4Ca = 0,01254 Ca$.

	Berechnet		Gefunden
$(C^{18}H^9O^2)^2$	394	83,80	—
Ca	40	8,51	8,12
2 H ² O	36	7,69	7,58
	470	100,00.	

Zu einer erschöpfenden Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze reichte die Quantität, welche wir zu unserer Disposition hatten, nicht aus. Wir werden in einer späteren Arbeit ausführlichere Mittheilungen darüber machen. Vor der Hand lag es uns vor Allem daran, durch Ueberführung dieser einbasischen Säure in Diphenyl ihre Constitution festzustellen.

Nachdem wir durch einen vorläufigen Versuch erfahren hatten, daß beim Erhitzen der freien Säure mit wasserfreiem Kalk als Hauptproduct das Diphenylenketon wieder erzeugt wird, glaubten wir sicherer zum Ziel zu gelangen, wenn wir das Calciumsalz mit Kalkhydrat erhitzen. Die Zersetzung eines innigen Gemenges dieser Körper erfolgte sehr leicht und schon bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur. Dabei schied sich keine Spur von Koble ab, der Rückstand blieb vollständig weiß. Es destillirte ein röthlichgelb gefärbtes,

rasch erstarrendes Oel über, welches den charakteristischen Geruch des Diphenyls besaß. Aus der Lösung desselben in Alkohol schied sich beim freiwilligen Verdunsten anfänglich nur Diphenylenketon in völlig reinem Zustande ab, aber aus den letzten Mutterlaugen krystallisirten neben den charakteristischen gelben Krystallen und zum Theil mit ihnen verwachsen völlig farblose und durchsichtige Tafeln, welche leicht mechanisch von den gelben Krystallen getrennt und durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnten. Diese farblosen Krystalle waren Diphenyl, sie schmolzen genau bei 70° und besaßen alle anderen charakteristischen Eigenschaften des Diphenyls.

Die Menge des so erhaltenen Diphenyls war eine auffällig geringe, sie betrug nicht den zehnten Theil von der des regenerirten Diphenylenketons. Eine größere Menge von Diphenyl und nur Spuren des Ketons erhält man, wenn man das Calciumsalz für sich, ohne Kalkhydrat erhitzt. Es findet dann Schwärzung der Masse statt und man erhält ein rothes Product, welches im Wesentlichen aus Diphenyl besteht, dem nur eine kleine Menge einer rothen, in verdünntem Alkohol unlöslichen Verbindung beigemengt ist.

Es ist möglich, daß auch bei der Bildung des Diphenylenketons aus der Diphensäure eine kleine Menge von Diphenyl auftritt. Wir haben die Mutterlaugen nicht so genau untersucht, daß wir die vollständige Abwesenheit von Diphenyl darin mit Sicherheit behaupten können. Der charakteristische Geruch nach Diphenyl, den das Rohproduct besaß und der uns im ersten Augenblick sogar das Diphenylenketon für unreines Diphenyl halten liefs, macht das Vorhandensein desselben ziemlich wahrscheinlich. Auf jeden Fall aber ist die Menge desselben verschwindend klein gegen die des Diphenylenketons.

Die Umwandlung der einbasischen Säure in Diphenyl macht es, wie wir glauben, unzweifelhaft, daß dieselbe nach

der Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$ constituiert und also *Phenylbenzoë-*

säure ist. Daraus aber folgt weiter, daß die Diphensäure, aus welcher sie durch sehr einfache, glatt, ja mit quantitativer Schärfe verlaufende Reactionen entsteht, als eine Dicarbon-

säure des Diphenyls, als $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ aufzufassen ist.

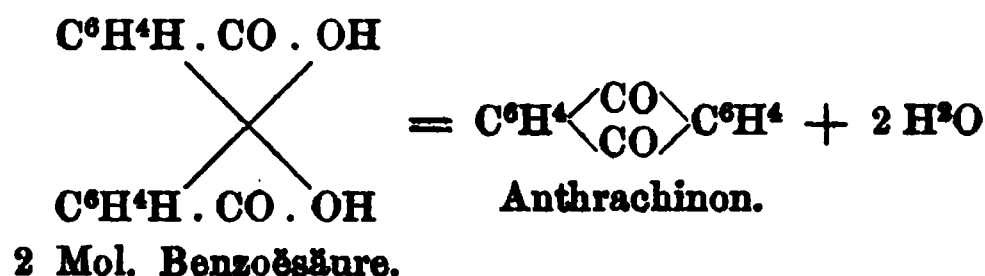
Was die als Diphenylenketon bezeichnete Verbindung anbetrifft, so ist es zweifelhaft, ob derselben die einfache Formel $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}$, welche wir einstweilen gewählt haben, oder nicht vielmehr die verdoppelte Formel $\text{C}^{26}\text{H}^{16}\text{O}^2$ zukommt. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, diese merkwürdige Verbindung genauer zu studiren und wollen vorläufig nur bemerken, daß wir die verdoppelte Formel für die wahrscheinlichere halten, weil sie eine vollkommene Analogie zwischen der Phenylbenzoësäure und der Benzoësäure klar hervortreten läßt. Kekulé hat vor Kurzem *) beobachtet, daß beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk sich Anthrachinon bildet. Diese Reaction in Verbindung mit den von Jaffé **), Barth und Sennhofer ***) beobachteten Umwandlungen der Di- und Trioxybenzoësäuren in Derivate des Anthrachinons wirft ein neues Licht auf die Constitution des Anthrachinons und macht die Annahme, daß in demselben zwei unter sich verbundene Sauerstoffatome enthalten seien, in hohem Grade unwahrscheinlich. Nach unserer Ansicht verläuft die Reaction bei diesen Zersetzungen so, daß die Hydroxylgruppe von je einem Molecul

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 908.

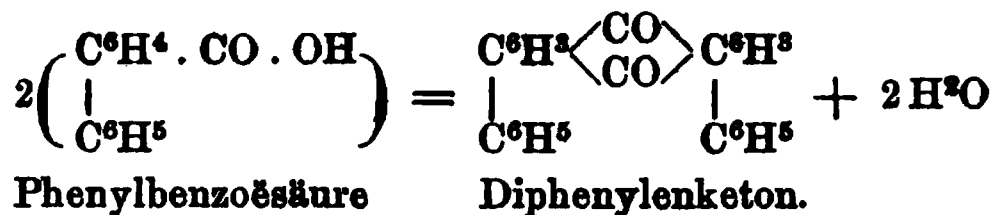
) Daselbst **3, 694.

***) Diese Annalen **164**, 109.

Benzoësäure (oder Oxybenzoësäure) mit einem Wasserstoffatom des Benzolrestes eines zweiten Moleculs zusammen als Wasser austritt und die beiden Reste sich wechselseitig binden.



Die Phenylbenzoësäure verhält sich genau so; es findet nur der Unterschied statt, daß diese Reaction, welche bei der Benzoësäure als eine Nebenreaction auftritt, bei der Phenylbenzoësäure die Hauptreaction ist.



Das Diphenylenketon ist dann als ein diphenylirtes Anthrachinon aufzufassen. Gegen schmelzendes Kalihydrat verhalten sich beide Verbindungen ganz gleich. Die dabei stattfindende Reaction ist die umgekehrte von der, durch welche die beiden Körper gebildet werden. Die Kette wird wieder gesprengt, das Anthrachinon geht in Benzoësäure, das Diphenylenketon in Phenylbenzoësäure über.

Die physikalischen Eigenschaften des Diphenylenketons, sein niedriger Schmelzpunkt, seine Flüchtigkeit mit den Wasserdämpfen, sein Siedepunkt, der, obgleich nicht scharf bestimmt, doch augenscheinlich niedriger, als der des Anthrachinons liegt, sprechen indess gegen die Verdoppelung der Formel.

Wenn man aber auch die einfache Formel $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ beibe-

hält, so ist doch seine Bildung vollständig analog der Bildung des Anthrachinons aus der Benzoësäure, und es findet nur der Unterschied statt, daß bei der Benzoësäure zu der Reaction nothwendig zwei Molecule erforderlich sind, während bei der

Phenylbenzoësäure $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, welche in ihrem Molecule

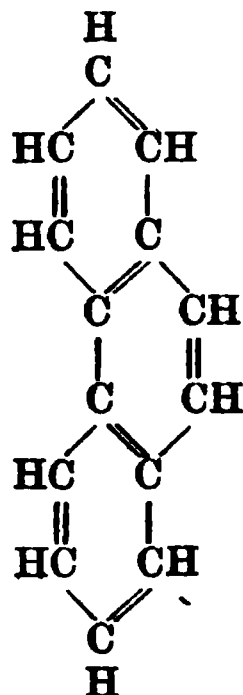
ein zweites C^6H^5 enthält, die Reaction in einem Molecule stattfinden kann, indem das zur Wasserbildung erforderliche Wasserstoffatom diesem zweiten C^6H^5 entzogen wird. Vielleicht liegt gerade darin der Grund, daß diese Reaction, welche bei der Benzoësäure nur in untergeordnetem Mafse auftritt, hier zur Hauptreaction wird.

Die Bildung des Diphenylenketons aus der Diphensäure ist eben so leicht verständlich, da die Annahme, daß diese Säure durch Abspaltung von CO^2 zuerst in Phenylbenzoësäure, ähnlich wie die Phtalsäure in Benzoësäure und die Uvitinsäure in Metatoluylsäure übergeht, nicht die geringste Schwierigkeit bietet.

Die genauere Untersuchung des Diphenylenketons wird, wie wir glauben, seine Beziehungen zu den Chinonen und speciell zum Anthrachinon klar hervortreten lassen.

Wir werden später darauf zurückkommen und wollen hier nur noch die Schlüsse mittheilen, welche sich aus dem Verhalten des Phenanthrens auf seine Constitution ziehen lassen.

Die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation in eine Dicarbonsäure des Diphenyls läßt es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß er selbst in gewisser Beziehung zum Diphenyl stehe und daß ihm die durch die Formel



ausgedrückte Constitution zukommt, wonach derselbe als ein Diphenyl aufzufassen ist, in welchem zwei Wasserstoffatome der beiden Benzolreste durch die Kette —CH=CH— ersetzt sind. Bei der Chinonbildung werden die beiden in dieser Kette enthaltenen Kohlenstoffatome oxydirt, und zwar, wie wir glauben, unter Aufhebung der doppelten Bindung durch Umwandlung der Kette —CH=CH— in die Kette $\text{—CO—CO—}^*)$, welche bei weiterer Oxydation durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms und eines Wassermoleculs gesprengt und in zwei Reste CO.OH verwandelt wird. Das Verhalten des Phenanthrens bei der Oxydation entspricht dann vollständig dem der anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die obige Formel ist dieselbe, welche Graebe und Liebermann**) für das gewöhnliche Anthracen aufgestellt haben. Wie man sieht, entspricht aber das Verhalten des Phenanthrens dieser Formel viel besser als das des Anthracens. Dem letzteren Kohlenwasserstoff kommt höchst wahrscheinlich die von Graebe und Liebermann aufgestellte zweite Constitutionsformel zu. Dafür spricht die gröfsere Beständigkeit seines Moleculs bei der Oxydation, die Constitution des Anthrachinons, wie sie sich aus

*) Die Bildung der Chinone durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe macht die Annahme, dafs der Sauerstoff in ihnen ganz mit Kohlenstoff verbunden ist und durch seinen Eintritt die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird, viel wahrscheinlicher, als die Graebe'sche Hypothese, dafs die beiden Sauerstoffatome in den Chinonen unter sich verbunden sind. Alle bekannten Reactionen der Chinone lassen sich damit sehr gut und zum Theil besser als mit Graebe's Annahme in Einklang bringen. Namentlich bietet die Umwandlung in Hydrochinon nicht die geringste Schwierigkeit; denn dafs durch Anlagerung von Wasserstoff an Sauerstoff Kohlenstoffbindung eintreten kann, dafs sogar Kohlenstoffatome, welche vorher weder in directer noch indirecter Verbindung mit einander stehen, dadurch veranlafst werden, sich mit einander zu verbinden, ist durch viele Thatsachen nachgewiesen und den Chemikern seit langer Zeit geläufig.

**) Diese Annalen, Suppl. 7, 315.

seiner Entstehung mit sehr großer Wahrscheinlichkeit ergibt, vor Allem aber die schöne Synthese, welche van Dorp *) vor einigen Wochen publicirte.

Zum Schlufs wollen wir noch bemerken, dafs die mit Hülfe der bekannten Diphenyldisulfosäure bereitete Dicarbonsäure des Diphenyls, mit deren Untersuchung Herr Doebner auf Veranlassung des Einen von uns im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist, ganz andere Eigenschaften als die Diphensäure besitzt. Sie ist in heifsem Wasser und Alkohol fast vollständig unlöslich, schmilzt nicht, liefert mit Baryum und Calcium unlösliche Salze und zeigt im Allgemeinen ungefähr dieselben Unterschiede von der Diphensäure, wie die Terephtalsäure von der Isophtalsäure.

Tübingen, 12. Februar 1873.

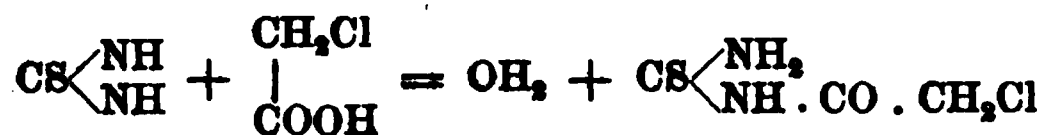
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 1070.

Ueber Glycolylsulfoharnstoff;

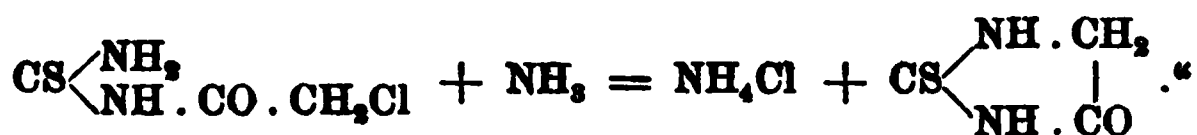
von J. Volhard.

Im Anzeiger der k. Akad. d. W. zu Wien 1873, Nr. 6, wird eine Abhandlung Maly's über Derivate des Sulfoharnstoffs angekündigt und deren Inhalt folgendermassen resumirt:

„Durch Einwirkung des Sulfoharnstoffs auf Monochloressigsäure entsteht nach der Gleichung



Monochloracetylsulfoharnstoff. Wird dieser mit Ammoniak oder Barytwasser behandelt, so geht daraus unter HCl Abspaltung Glycolylsulfoharnstoff hervor, welcher Körper das Sulfoderivat des Hydantoins ist:



Ich war mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt und hatte den Glycolylsulfoharnstoff bereits in Händen, als ich von obiger Notiz Kenntniss erhielt. Meine Beobachtungen lieferten jedoch ein wesentlich anderes Resultat, als es Maly in den obigen Formeln ausgedrückt hat. Unter den Umständen, unter welchen ich Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff einwirken liess, nämlich bei gelindem Erwärmen einer Mischung beider Körper im Verhältniss ihrer MG., bildet sich kein Monochloracetylsulfoharnstoff. Durch eine sehr heftige und von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitete Reaction entsteht ein Körper, welcher zwar die nämliche Zusammensetzung hat wie sie diesem Chloracetylsulfoharnstoff zukommen würde, der aber mit Schwefelsäure in der Kälte unter Aufbrausen salzsaures Gas entwickelt und in Wasser gelöst mit Salpetersäure und Silberlösung den ganzen Chlorgehalt als Chlorsilber fallen lässt; es ist salzsaurer Glycolylsulfoharnstoff, der bei langsamem Abkühlen oder beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung in schönen wohlausgebildeten Prismen anschiefst. Mit Platinchlorid liefert er ein in spiefsigen Blättchen krystallisirendes Salz $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}, \text{HCl})\text{PtCl}_4$ *), auch mit Goldchlorid bildet er ein krystallinisches Doppelsalz. Aus der wässerigen Lösung der salzsauen Verbindung fallen Ammoniak, Alkalien, alkalische

*) Platin gefunden 30,44; 30,14, berechnet 30,63 pC., Schwefel gefunden 9,58, berechnet 9,93 pC.

Erden, caustisch oder kohlensauer, in der Kälte den Glycolylsulfoharnstoff*), der aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen glänzenden Nadeln krystallisirt und in Salzsäure gelöst wieder das salzsaure Salz bildet, aus welchem er abgeschieden wurde.

Wendet man bei obiger Reaction auf 1 MG. Sulfoharnstoff 2 MG. Chloressigsäure an, so erhält man ein anderes Product, das sich in Wasser nur zum kleinen Theil auflöst. Es ist das salzsaure Salz einer weniger basischen Verbindung, welches aus stark salzsaurer Lösung in grossen wasserhellen glänzenden rhombischen Tafeln krystallisirt. Dieses salzsaure Salz wird schon durch Wasser zersetzt unter Abscheidung der krystallinischen, in Wasser kalt und warm kaum auflöselichen Basis.

Der Glycolylsulfoharnstoff wird durch Kochen seiner Lösung mit Blei- oder Quecksilberoxyd nicht entschwefelt, schwierig auch durch Jod, leicht durch Brom, sehr leicht durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak.

Ich denke nicht daran, Maly die Entdeckung des Glycolylsulfoharnstoffs streitig zu machen; andererseits halte ich mich um so mehr für berechtigt, meine unabhängig von Maly begonnene Untersuchung fortzusetzen, als ich dieselbe hauptsächlich zum Zweck des Studiums der Entschwefelungsproducte dieser Körper begonnen habe.

München, 12. März 1873.

	*) Gefunden	Berechnet ($C_3H_4N_2OS$)
C	31,92	31,03
H	3,95	3,45
N	24,18	24,14.

Ausgegeben am 24. März 1873.

lycolyl-
lünnten
und n
elchen

arnstof
roduct,
Es ist
, wel-
rhellen
tzaure
eidung
auflös-

seiner
wefelt,
leicht

Glyco-
te ich
Maly
haupt-
oducte

Fig. 2. *Lär.*

Tribenzhydroxylan-cobaltchlorid

Fig. 1

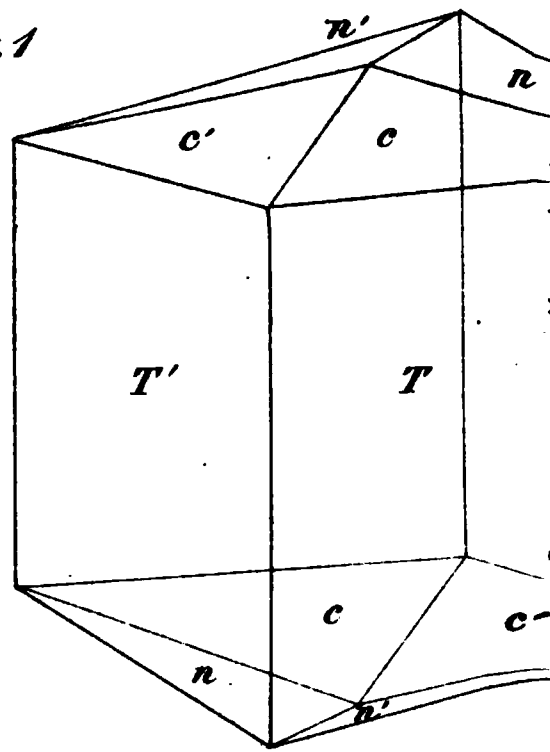


Fig. 3 a

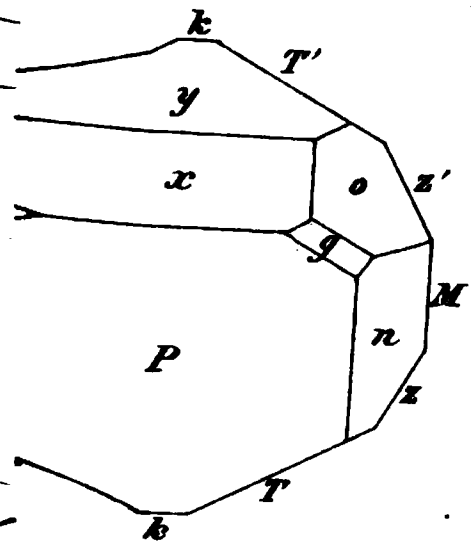


Fig. 3 b

